

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

N° attribué par la bibliothèque

T H E S E

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'INPG

Spécialité : Électrochimie

préparée au Laboratoire d'Électrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces

dans le cadre de l'École Doctorale MATÉRIAUX ET GÉNIE DES PROCÉDÉS

présentée et soutenue publiquement

par

Éric PEYRELADE

Le 03 juin 2005

Titre :

Élaborations et caractérisations électrochimiques et physiques de matériaux d'anode de PEMFC peu sensibles à l'empoisonnement par CO : étude d'alliages et de composites à base de platine-molybdène et de platine-tungstène

Directeur de thèse :

Éric CHAINET

JURY

**M. Jean-Paul SIMON,
M. André SAVALL,
M. Pierre Millet ,
M. Eric CHAINET,
Mme Yvonne SOLDOLIVIER,
M. Jean-François FAUVARQUE,
M. René FAURE,**

**Président
Rapporteur
Rapporteur
Directeur de thèse
Co-directeur de thèse
Examinateur
Examinateur**

Remerciements

Ce travail de thèse n'aurait pu être mené à bien sans l'encadrement hors pair dont j'ai pu bénéficier au sein de l'équipe ESME. Je voudrais remercier mes deux directeurs de thèse, Eric Chainet et Yvonne Soldo-Olivier pour m'avoir épaulé tout au long de ces travaux et avoir su m'orienter sur le périlleux sentier que représentait mon sujet de thèse. Merci à Eric Chainet pour sa rigueur et sa capacité à soulever les problèmes et révéler les points de détails qui ont permis de faire avancer ces travaux dans la bonne direction. Merci à Yvonne de s'être plongée dans l'électrochimie et d'avoir ainsi pu apporter une vision différentes des problèmes rencontrés, merci aussi d'avoir sans cesse répondu à mes questions de spectroscopie quitte à répéter encore et encore les mêmes choses, grazie mille.

Je voudrais témoigner ma gratitude à M. René Faure qui s'est investi à cent pour cent dans ma thèse et à su me transmettre (au moins en partie) son enthousiasme pour la science. Merci également d'avoir contribué à faire de ce mémoire un document lisible.

Merci à Marian Chatenet pour son aide précieuse tout au long des manipulations et également pour le temps investi dans mes travaux (merci aussi de disposer d'une bibliothèque ordonnée).

Je souhaiterais également remercier M. Robert Durand pour avoir apporté sa contribution à la réalisation de ce document et avoir su révéler les nombreuses failles de cette thèse.

Je voudrais remercier M. André Savall, Professeur à l'Université Paul Sabatier (Toulouse) ainsi que M. Pierre Millet, Maître de Conférence à l'Université Paris Sud (Orsay) d'avoir accepté d'évaluer ce travail en tant que rapporteur.

Je tiens également à remercier M. Jean-François Fauvarque, Professeur au CNAM (Paris) et M. Jean-Paul Simon, Directeur de Recherche au CNRS (INP Grenoble) et Président du jury pour avoir jugés mes travaux en tant qu'examinateurs.

La réalisation des différentes expériences présentées dans ce mémoire n'auraient pu avoir lieu sans l'aide précieuse de nombreuses personnes. Je voudrais notamment remercier Jean-Paul Simon pour les analyses XRD ainsi que M. Mimoun Aouine (IRC Lyon) pour les images en HRTEM. Enfin, les expériences de spectroscopie d'absorption X couplée à l'électrochimie n'auraient pu être possible sans l'aide de Jean-Louis Hazemann et d'Olivier Proux qui ont permis la réalisation de ces expériences à l'ESRF sur la ligne CRG française FAME.

L'ambiance qui règne au sein de l'équipe ESME a constitué une aide précieuse tout au long de cette thèse et notamment pendant la période de rédaction. Pour cela je voudrais remercier tout les membres de l'équipe et plus particulièrement, Mica et Stéphane, Roulio, Seb, Marian, Fabrice, Yvan, Chrystelle et mes anciens collègues de DEA Gaël et Vanessa.

Un merci tout particulier à mes camarades du groupe de soutien aux thésards dépressifs : Ludo, Christhope et Manuel.

Merci encore à tous ceux qui m'ont permis de me changer les idées pendant la difficile période de rédaction. Je pense plus spécialement à Sébastien, Guillaume, Nico et Vincent et surtout au mercredi soir chez Christine et Eric avec Laurent, Fabien, Jérôme et Mé.

Pour finir, je voudrais témoigner mon affection à mes parents et les remercier pour leur soutien sans faille depuis maintenant plus de 28 ans.

Table des matières

Introduction Générale	1
I Généralités et états des connaissances	5
I.1 Les piles à combustible basse température :	8
I.1.1 Pile à combustible alcaline :	8
I.1.2 Pile à combustible à acide phosphorique :	9
I.1.3 Les piles à combustibles à membranes échangeuses de protons :	9
I.1.4 Les piles à combustibles à combustion directe du méthanol :	10
I.2 Fonctionnement d'une PEMFC :	11
I.2.1 Fonctionnement de la couche active :	14
I.3 Électrocatalyse :	15
I.3.1 Le platine en catalyse et électrocatalyse :	15
I.3.2 Les exigences des piles à combustible basse température :	16
I.3.3 Réactivité et sélectivité des catalyseurs :	16
I.3.3.1 Activité d'un électrocatalyseur nanoparticulaire :	17
I.3.3.2 Effets catalytiques liés à la morphologie des particules :	17
I.3.3.3 Effets catalytiques liés à la taille des particules :	20
I.3.4 La réaction d'oxydation de l'hydrogène sur le platine :	20
I.3.4.1 Réponse électrochimique du platine en milieu acide :	20
I.3.4.2 Mécanisme d'oxydation du dihydrogène :	22
I.3.5 Adsorption et oxydation du monoxyde de carbone sur le platine :	23
I.4 Le combustible :	26
I.5 Matériaux d'anode :	27
I.5.1 Cas des alliages PtM :	28
I.5.2 Cas des composites PtMO_x :	34
II Étude des alliages massifs de Platine-Molybdène et Platine-Tungstène	39
II.1 Élaboration et caractérisation d'alliages massifs platine-molybdène et platine-tungstène :	42
II.1.1 Élaboration des alliages :	42

II.1.2	Caractérisation physique des alliages $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}$ et $\text{Pt}_{80}\text{W}_{20}$:	46
II.1.2.1	Microscopie électronique à balayage :	46
II.1.2.2	Diffraction des rayons X :	49
II.1.3	Étude électrochimique :	50
II.1.3.1	Introduction :	50
II.1.3.2	Étude des alliages par voltampérométrie cyclique :	53
II.1.3.3	Étude potentiostatique :	61

III Étude des nanoparticules de Platine-Molybdène et Platine-Tungstène déposées par ablation laser 69

III.1	Étude de nanoparticules d'alliages platine-molybdène et platine-tungstène :	72
III.1.1	Élaboration :	72
III.1.2	Caractérisations physiques :	75
III.1.2.1	Nanoparticules d'alliage $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}$	75
III.1.2.2	Nanoparticules d'alliage $\text{Pt}_{80}\text{W}_{20}$:	84
III.2	Étude électrochimique de nanoparticules d'alliage platine- molybdène et platine-tungstène :	86
III.2.1	Étude du Toray :	88
III.2.1.1	Voltampérométrie cyclique en milieu acide :	89
III.2.2	Étude électrochimique des nanoparticules d'alliage :	90
III.2.2.1	Nanoparticules d'alliage $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}$:	90
III.2.2.2	Nanoparticules d'alliage $\text{Pt}_{80}\text{W}_{20}$:	91
III.3	Électrochimie et Absorption X couplées :	96
III.3.1	Objectif :	97
III.3.2	Expérience couplée :	98

IV Étude des nanoparticules de Pt-WO_x et Pt-MoO_x 107

IV.1	Élaboration :	110
IV.1.1	Le support carboné :	111
IV.1.2	Imprégnation par les sels de tungstène ou de molybdène	113

IV.1.3	Oxydation thermique des tungstates ou molybdates	115
IV.1.4	Imprégnation par l'acide hexachloroplatinique :	115
IV.1.5	Réduction électrochimique :	116
IV.2	Caractérisations physiques :	120
IV.2.1	Cas des nanoparticules Pt-MoO _x /C :	120
IV.2.1.1	Microscopie électronique en transmission :	120
IV.2.1.2	Analyse par spectroscopie d'absorption X <i>ex situ</i> :	122
IV.2.2	Cas des nanoparticules Pt-WO _x /C :	126
IV.2.2.1	Microscopie électronique en transmission :	126
IV.2.2.2	Étude par microanalyse X :	128
IV.2.2.3	Étude par diffraction des rayons X :	129
IV.2.2.4	Spectroscopie d'absorption X <i>ex situ</i> :	131
IV.3	Étude électrochimique :	133
IV.3.1	Cas du substrat carboné (Vulcan XC72R) :	133
IV.3.2	Étude électrochimique des oxydes métalliques WO _x et MoO _x sup- portés sur carbone :	135
IV.3.2.1	Cas de l'oxyde de molybdène MoO _x /C :	135
IV.3.2.2	Cas de l'oxyde de tungstène WO _x /C :	138
IV.3.3	Étude électrochimique des électrocatalyseurs Pt-MoO _x /C et Pt- WO _x /C :	141
IV.3.3.1	Cas de Pt-MoO _x /C :	141
IV.3.3.2	Cas de Pt-WO _x /C :	145

Conclusion Générale 153

Bibliographie 159

Annexes 169

Introduction Générale

La nécessité de changer notre système énergétique, c'est-à-dire d'évoluer d'une source essentiellement fossile vers des sources comme le nucléaire ou les énergies renouvelables, impose la mise en place d'un nouveau vecteur énergétique, l'hydrogène, qui viendra en appui du vecteur électricité. Dans ce contexte, le développement technologique à grande échelle, de générateurs électrochimiques de type pile à combustible, compte tenu de leurs remarquables atouts, ne pourra que progresser. Le combustible hydrogène dont les vertus environnementales ne sont plus à rappeler trouvera, lors des premières utilisations marquantes, son origine dans le reformage d'hydrocarbures. Rappelons qu'actuellement la production de dihydrogène de grande pureté par électrolyse de l'eau avancée reste relativement chère et que la mise en œuvre de cycles thermochimiques, probablement iode-soufre, assistés par des réacteurs nucléaires dédiés, réacteurs de quatrième génération (HTR), est encore à l'étude.

À la lumière de ce constat et fondant, toutefois, de vrais espoirs à la fois sur l'émergence du « vecteur hydrogène » et sur les systèmes technologiques, comme les piles à combustibles (PAC), exploitant ce vecteur énergétique, nous nous sommes essentiellement intéressés, dans notre travail de thèse, aux anodes de piles à combustible basse température peu sensibles au monoxyde de carbone. Constatons que cette molécule, redoutable poison pour les électrocatalyseurs à base de platine pur ou allié, se trouve présente sous forme de traces dans le dihydrogène obtenu par la voie du reformage.

L'électro-oxydation du carburant de pile, l'hydrogène, parallèlement à celle de la molécule poison CO à l'anode d'une pile à combustible basse température nécessite de maintenir un effort de recherche sur de nouveaux matériaux électrocatalyseurs plus sélectifs et plus performants. Actuellement deux voies sont explorées. La première concerne les alliages bimétalliques nanoparticulaires dont le constituant majoritaire, le platine, est associé à un métal de transition multivalenciel, pouvant fournir ou récupérer facilement de l'oxygène. La seconde, moins travaillée, envisage la synthèse de composites nanométriques métal - oxydes à forte sélectivité et haute réactivité envers la molécule cible à éliminer.

Au travers de notre contribution, nous allons tenter d'apporter quelques éléments de réponse à ce problème d'empoisonnement des anodes de piles, empoisonnement qui resterait, si cette difficulté n'est pas levée, un frein au développement de ces générateurs.

Ce mémoire se décline en quatre chapitres. Le premier chapitre présente une mise au point bibliographique sur le sujet et recense les différents matériaux d'anode fonc-

tionnant dans des piles à combustible basse température et ayant été testés vis-à-vis du combustible dihydrogène en présence de monoxyde de carbone.

Dans le second chapitre, nous présenterons les techniques d'élaborations métallurgiques spécifiques, les caractérisations physiques et les tests électrochimiques effectués sur les alliages bimétalliques massifs retenus. Ces alliages de type Pt_xMo_y et Pt_xW_y , dont on connaît parfaitement la genèse pour les avoir élaborés, sont a priori, des bons candidats en regard de l'électro-oxydation couplée du mélange $\text{H}_2 + \text{CO}$. Leurs performances, au plan de l'électrocatalyse, seront comparées à celles du platine pur massif.

Les électrodes de piles, électrodes dites volumiques, nécessitent l'emploi d'électrocatalyseurs à grande aire active. Dans le cas d'anodes de pile peu sensibles au CO, les nanoparticules d'alliages deviennent une voie à explorer. Le troisième chapitre de ce mémoire présentera la technique d'élaboration d'alliages bimétalliques nanoparticulaires mise en œuvre. Les caractérisations physiques associées à ces nanoparticules et les tests électrochimiques seront discutés.

Enfin, lors du quatrième et dernier chapitre de cette thèse, nous aborderons l'étude des électrocatalyseurs composites Pt-MoO_x et Pt-WO_x . Nous présenterons, dans le détail, les techniques d'élaboration, de caractérisation, ainsi que les performances de ces nouveaux électrocatalyseurs.

Chapitre I

Généralités et états des connaissances

Introduction

Les piles à combustibles (PAC) représentent une source d'énergie alternative et peuvent s'adapter à une large gamme d'applications (spatial, transports, électronique portable, installations stationnaires). Depuis la fin des années 1980 la nécessité de développer des modes de transports propres et efficaces a accéléré les efforts de recherche dans le domaine des piles à combustibles « basse température ». En effet, leur mode de fonctionnement les rend particulièrement adaptées dans des utilisations de type transport (véhicule électrique par exemple) ou comme générateur d'appoint intervenant hors réseau. Le but de ce premier chapitre sera, après une présentation rapide des types de PAC opérant à température modérée, de décrire les principes de fonctionnement d'une pile à combustible H_2 / O_2 basse température. Nous rappellerons également quelques éléments théoriques spécifiques à l'électrocatalyse et ferons le point sur l'état de l'art concernant le développement des matériaux adaptés aux conditions de fonctionnement de ces piles. Dans ce sens et en dernier lieu, nous porterons notre attention sur les derniers développements propres aux matériaux intervenant comme électrocatalyseurs d'anode, électrocatalyseurs qui, dans le cas de l'utilisation du carburant dihydrogène produit par la voie du reformage, devront être peu sensibles à l'empoisonnement par le monoxyde de carbone.

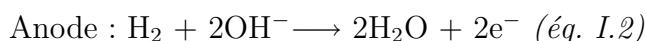
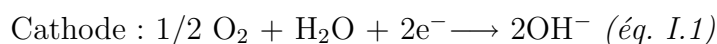
I.1 Les piles à combustible basse température :

Les générateurs électrochimiques que sont les piles à combustibles ont été étudiés et développés depuis de nombreuses années [1, 2]. Au cours des années 60-70 se déploya, dans ce domaine, une forte activité liée, pour l'essentiel, au spatial. À l'heure actuelle, ces sources d'énergie électrochimiques retiennent à nouveau l'attention des chercheurs (sources d'énergie nomades). Les avantages théoriques des piles à combustibles s'appuient sur deux points forts : une forte capacité théorique (Wh/kg) du fait du renouvellement du combustible, et un rendement électrochimique théorique $\Delta G/\Delta H$ élevé. Remarquons que ce rendement chute avec l'augmentation de la température de fonctionnement de la pile, d'où l'intérêt de travailler aux alentours de quelques centaines de Kelvins. Toutefois, le contexte cinétique est aussi à considérer.

I.1.1 Pile à combustible alcaline :

Révélee par les travaux de Bacon, la pile à combustible alcaline (Alkaline Fuel Cell : AFC) fut l'une des premières à être développée et sa mise en application dans les programmes spatiaux américains Gemini et Apollo date des années 60. Un des points forts de l'AFC est son excellente performance sous hydrogène et oxygène comparativement aux autres types de piles à combustible basse température.

Dans cette pile, l'électrolyte est KOH concentré (85%) pour une pile fonctionnant à haute température (250°C) et KOH (35-50%) pour une pile travaillant à plus basse température (100°C). La possibilité d'utiliser une grande variété de matériau d'électrode (Ni poreux, Ag, porphyrines de cobalt) notamment des métaux non nobles (oxyde de nickel et oxyde de cobalt de structure spinelle) pour catalyser les réactions aux électrodes confère aux AFC un avantage certain. Les réactions mises en jeu aux électrodes sont les suivantes (équation I.1 et I.2) :



Malgré la possibilité d'utiliser des matériaux non nobles comme électrocatalyseurs, les AFC requièrent cependant des catalyseurs à base de platine pour fournir des performances de piles optimales. Toutefois, dans ce cas, le monoxyde de carbone est un poison

vis-à-vis du platine, tout comme le CO_2 qui réagissant avec KOH formera des carbonates K_2CO_3 qui colmateront les pores de l'électrode (diminution de la surface active) et feront chuter la conductivité ionique de l'électrolyte. Cela constitue l'inconvénient majeur de cette technologie et, de ce fait représente un frein à son développement vers des applications du type transport terrestre. Dès lors, les AFC seront dédiées à des utilisations plus spécifiques du type applications spatiales.

I.1.2 Pile à combustible à acide phosphorique :

Les piles à combustible à acide phosphorique (Phosphoric Acid Fuel Cell PAFC) utilisent comme électrolyte de l'acide phosphorique concentré (97%) incorporé dans une matrice poreuse en carbure de silicium soutenue par du polytétrafluoroéthylène (PTFE). Cet électrolyte, fonctionnant au-delà de 200°C , offre la possibilité d'utiliser comme carburant de l'hydrogène obtenu par vaporeformage, ceci malgré la présence de traces de CO . Notons que des alcools (méthanol, éthanol) sont également utilisables comme carburants à l'anode. La température de fonctionnement de cette pile ($200 - 210^\circ\text{C}$) permet la production de basses calories (cogénération).

Le point faible des PAFC est lié au démarrage à froid, qui reste toujours difficile en raison d'une température de fonctionnement proche de 200°C . En outre, la lenteur de la cinétique de réduction de l'oxygène à la cathode en milieu acide phosphorique, comparativement à d'autres milieux électrolytiques (H_2SO_4 et HClO_4), ne permet pas d'envisager une diminution de la quantité du catalyseur platine. Cette cinétique lente s'explique par la faible solubilité de l'oxygène dans l'acide phosphorique et par la forte adsorption des anions phosphate à la surface de l'électrocatalyseur. La corrosion du matériau d'électrode représente également une autre difficulté propre au milieu et aux conditions de fonctionnement de la pile (acidité, température). Pour résister à ce milieu, le développement de matériaux d'électrode à base d'alliages métalliques est envisagé.

I.1.3 Les piles à combustibles à membranes échangeuses de protons :

Les piles à combustibles à membranes échangeuse de protons (Proton Exchange Membrane Fuel Cell : PEMFC) ont la particularité d'utiliser un électrolyte solide. Il se

présente sous la forme d'une membrane polymérique à conduction ionique (conduction par H^+). La membrane la plus communément employée est produite par la société Dupont® et commercialisée sous le nom de Nafion®.

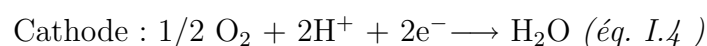
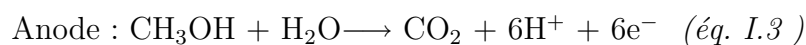
Cette PEMFC est considérée aujourd'hui comme la mieux adaptée à une application de type véhicule électrique (puissance aux alentours de 50 à 80 kW), mais également envisagée pour des installations stationnaires de faible et moyenne puissance (250kW). Leur atout essentiel est leur faible température de fonctionnement ($\sim 80^\circ C$), qui tolère un démarrage rapide dès la température ambiante. Ce type de pile permet de réaliser des cœurs de pile possédant des couches actives de faible épaisseur (5 à 10 μm) avec des chargements en platine très faibles (bonne dispersion des catalyseurs), typiquement 0,05 mg/cm² (anode) et 0,1 mg/cm² (cathode).

L'utilisation de catalyseurs, à base de nanoparticules de platine pur ou allié, supportées par des poudres de carbone impose l'emploi d'un carburant exempt de traces de monoxyde de carbone. Seul l'hydrogène de haute pureté obtenu par la voie de l'électrolyse répond à cette contrainte. Afin de pouvoir utiliser de l'hydrogène produit par la voie du reformage, le défi à relever consiste à développer de nouveaux électrocatalyseurs dont la base reste le platine, mais possédant la vertu d'être peu ou pas sensibles à la molécule poison CO.

I.1.4 Les piles à combustibles à combustion directe du méthanol :

Le méthanol qui par reformage peut être une source d'hydrogène dans une pile Hydrogène-Oxygène (IMFC), peut également être envisagé directement comme combustible dans une pile à combustible (Direct Methanol Fuel Cell : DMFC). La facilité de stockage du méthanol, au regard du stockage de l'hydrogène, en a fait un sujet de recherche très travaillé à l'heure actuelle avec, à terme, pour objectif des applications de type sources d'énergie miniatures pour l'électronique portable.

Comme les PEMFC H_2/O_2 , les DMFC utilisent une membrane à conduction protonique. En revanche, l'électro-oxydation du méthanol (combustible) est directement réalisée dans le compartiment anodique de la pile. Les réactions aux électrodes sont :



La pile fonctionne typiquement à une température proche de 60°C afin d'éviter une forte pression de vapeur de méthanol dans le milieu électrolytique, constitué d'acide sulfurique molaire et de méthanol (1 M à 2 M). Au plan cinétique, l'oxydation complète du méthanol ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$) nécessite le transfert de 6 électrons, donc de nombreuses étapes élémentaires et un grand nombre d'espèces adsorbées à l'électrode parmi lesquelles le monoxyde de carbone. Le matériau d'anode sera obligatoirement un électrocatalyseur peu sensible au monoxyde de carbone, puisque celui-ci est un intermédiaire réactionnel de l'oxydation du méthanol. Par ailleurs, parmi les difficultés qui restent encore à lever, la perméabilité de la membrane au méthanol (crossover) est la plus redoutable (tension mixte à la cathode), elle impose d'entreprendre des recherches sur de nouveaux types de membranes.

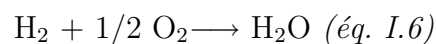
I.2 Fonctionnement d'une PEMFC :

Une pile à combustible permet la transformation directe de l'énergie chimique d'une réaction de variation d'enthalpie libre ΔG en énergie électrique selon l'équation I.5 :

$$\Delta G + nFE_{rev} = 0 \text{ avec } \Delta G < 0 \text{ (} \acute{e}q. \text{ I.5)}$$

avec E_{rev} la force électromotrice (f.é.m) de la pile à l'équilibre, c'est-à-dire quand le système fonctionne de manière réversible, n le nombre d'électrons échangés dans les réactions électrochimiques élémentaires et F le Faraday.

Pour une pile H_2/O_2 , la réaction bilan est donnée par l'équation I.6 :



À cette réaction correspond une valeur de E_{rev} , ou f.é.m de la pile à l'équilibre (à 25°C), de 1,23 V :

$$E_{rev} = -\Delta G/nF = 1,23 \text{ V (} \acute{e}q. \text{ I.7)}$$

avec $\Delta G = -237\text{kJ/mole}$ de H_2 (état standard) ; $n = 2$ (nombre d'électrons échangés par mole d'eau produite) ; $F = 96500 \text{ C}$

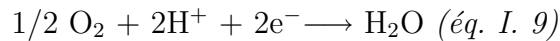
La f.é.m est donnée à l'équilibre E_{rev} en principe par la différence de potentiel en circuit ouvert entre la cathode et l'anode mais du fait de la cinétique lente à la cathode à oxygène, donc de l'irréversibilité du système, la f.é.m à courant nul est généralement très inférieure à la f.é.m à l'équilibre E_{rev} , qui est une grandeur thermodynamique purement théorique. Cet écart entre la valeur expérimentale et la grandeur thermodynamique croît avec le courant.

La pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) permet donc de transformer un combustible : l'hydrogène, et un comburant : l'oxygène de l'air en énergie électrique selon les demi-réactions suivantes (I.8 et I.9).

Oxydation de l'hydrogène (HOR) à l'anode ou électrode négative :



Réduction de l'oxygène (ORR) à la cathode ou électrode positive :



Nous pouvons représenter schématiquement le cœur de pile comme un empilement de couches (figure I.1)

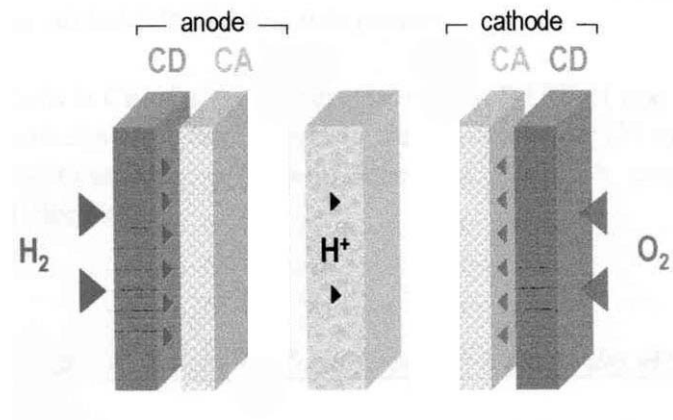


FIG. I.1: Schéma d'une PEMFC H₂/O₂

L'anode est une électrode à gaz constituée de trois couches :

- un **répartiteur de gaz** (plaque en métal ou en graphite avec canaux de répartition ou mousse métallique poreuse) qui sert à la fois de support mécanique pour le cœur de pile et de collecteur de courant.

- la **couche de diffusion** (cd) : une couche hydrophobe composée d'un mélange de noirs de carbone et de PTFE. Cette couche permet une répartition homogène du combustible (dihydrogène) sur toute la surface active de l'électrode ainsi que l'amenée de courant (conduction électronique) vers la couche active.

- la **couche active** (ca), en contact direct avec l'électrolyte polymère est le siège de la réaction électrochimique. Elle est composée de l'électrocatalyseur supporté par des particules de carbone (submicroniques), du Nafion® (conducteur ionique) et du PTFE hydrophobe (canaux de gaz).

Les caractéristiques de stabilité au point de vue mécanique, hydratation et conductivité des électrolytes polymères, déterminent les températures limites de fonctionnement. Les propriétés du Nafion® nous imposent de ne pas travailler à plus de 80°C, cette valeur pourraient être diminuée de 10 à 20°C avec l'utilisation de membranes type DOW® (figure I.2.). Cependant ces membranes n'ont jamais été commercialisées.

Ces membranes de type perfluorosulfoné ont montré une grande conductivité par protons associée à de bonnes résistances chimique, électrochimique et mécanique sur plusieurs milliers d'heures de fonctionnement, elles sont, de ce fait, bien adaptées à ce type de piles.

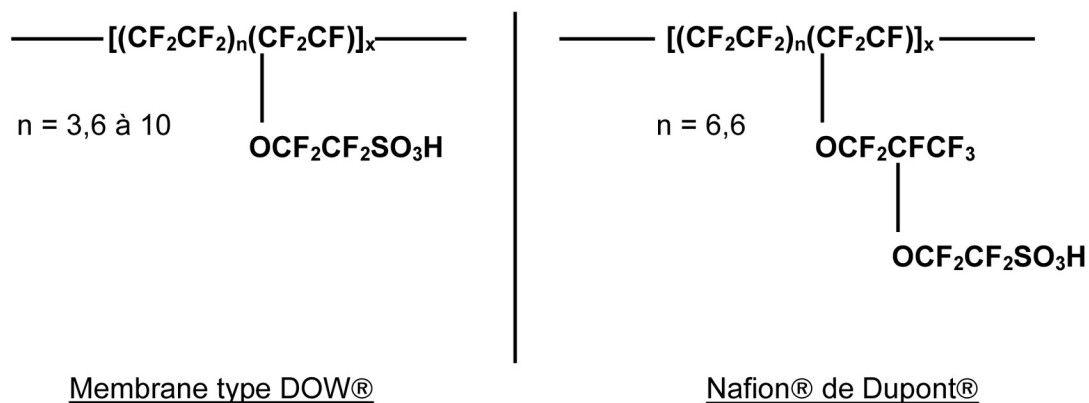
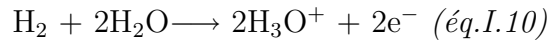


FIG. I.2: Formules de polymères perfluorosulfonés échangeurs de protons

La réaction d'oxydation du carburant à l'anode doit se dérouler en présence d'eau, pour éviter la déshydratation de la membrane au contact du compartiment anodique. En effet, l'oxydation de l'hydrogène se déroule en présence de deux molécules d'eau par molécule de gaz pour donner deux ions hydroxoniums (éq. I.10), il y a donc risque de déficit d'eau à l'anode :



En revanche, nous devons limiter l'accumulation d'eau produite dans la chambre cathodique, qui par noyage de l'électrode volumique perturberait l'apport du comburant. La gestion de l'eau dans la pile demeure donc un problème essentiel. L'utilisation de membranes plus minces, Nafion 112 ou Nafion 115 (épaisseur de 50 ou 125 μm) au lieu de Nafion 117 (épaisseur de 175 μm), diminue la chute ohmique, mais rend aussi la gestion de l'eau plus aisée (transport d' H_2O facilité, hydratation des gaz réactants non indispensable) ; mais ces faibles épaisseurs de membranes ionomères font parfois chuter l'imperméabilité aux gaz H_2 et O_2 (crossover), diminuant par la même le rendement faradique de la pile.

I.2.1 Fonctionnement de la couche active :

Dans une PEMFC, le gaz n'est pas en contact direct avec l'électrocatalyseur, il doit se solubiliser dans l'électrolyte polymère hydraté avant de diffuser vers le site catalytique. Nous considérons que la particule de catalyseur est active quand l'épaisseur d'électrolyte à traverser par le gaz est suffisamment faible, et que la double percolation (ionique et électronique) est assurée. La figure I.3. représente une couche active dans laquelle ce contact est effectif.

En outre cette figure révèle l'origine des diverses limitations rencontrées lors des différentes étapes de la réaction d'oxydation du carburant dans la couche active de l'anode de la pile.

- l'activation, plus précisément la cinétique de la réaction électrochimique
- la migration des espèces ioniques dans le Nafion (H^+)
- la diffusion d'espèces dissoutes dans le Nafion (H_2 , O_2)
- la diffusion des gaz dans les couches de diffusion

La chute ohmique dans le carbone est généralement négligeable devant les autres phénomènes limitant.

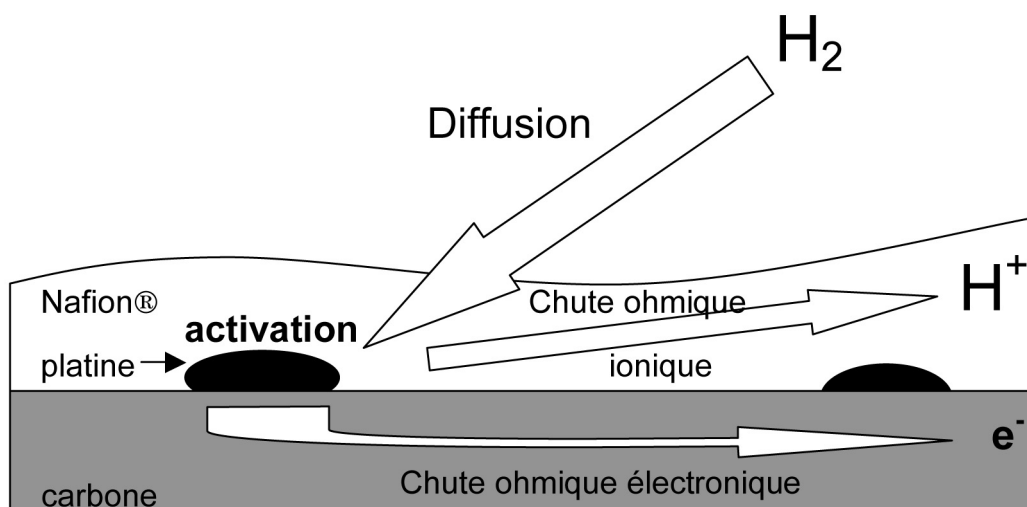


FIG. I.3: Schéma du principe de fonctionnement d'une couche active d'anode à hydrogène

I.3 Électrocatalyse :

Les objets de grande surface développée que sont les agrégats métalliques nanométriques (nanoparticules pures ou alliées) sont indispensables à de nombreuses applications industrielles dans le domaine de la catalyse comme de l'électrocatalyse. Dans ce contexte, le platine est souvent cité comme ayant des propriétés tout à fait remarquables [3, 4, 5].

I.3.1 Le platine en catalyse et électrocatalyse :

En catalyse, le platine permet de synthétiser de nombreux produits à haute valeur ajoutée, comme catalyseur, il intervient dans un grand nombre de réactions, notamment la combustion des alcanes, des cétones et des composés aromatiques (acétone, benzène, toluène) [6]. On l'utilise aussi dans la synthèse d'amines à partir de composés aliphatiques, ainsi que dans bon nombre d'autres réactions de synthèse organique.

En électrochimie, le platine est employé comme électrocatalyseur dans plusieurs réactions fondamentales intervenant dans des procédés industriels, mais également dans la fabrication d'électrodes de générateurs électrochimiques comme les piles à combustible. Les nombreux travaux de recherche conduits dans le domaine de l'électrochimie interfa-

ciale sont révélateurs des enjeux potentiels de ce champ d'activité portant notamment sur :

- la réduction du dioxygène en milieu acide ou alcalin
- l'oxydation du dihydrogène en milieu acide ou alcalin
- la réaction de dégagement du dihydrogène et du dioxygène
- l'oxydation des alcools simples (méthanol, éthanol)

I.3.2 Les exigences des piles à combustible basse température :

L'ensemble des conditions de fonctionnement (température, milieu) ainsi que les impératifs industriels nécessitent de développer des catalyseurs répondant à des caractéristiques particulières :

- **stabilité** : le site catalytique actif ne doit pas évoluer au cours de sa durée de vie, ceci afin de conserver son réactivité. Ainsi la nanoparticule d'électrocatalyseur doit être chimiquement et électrochimiquement stable dans le milieu utilisé à la température de fonctionnement de la pile (pas de variation de structure, de composition superficielle ni d'empoisonnement notable). En outre les nanoparticules de catalyseurs doivent être fortement ancrées sur leur substrat carboné afin de supprimer les éventuels effets de coalescence (perte d'aire active).

- **pureté et propreté** des surfaces catalytiques : les propriétés électrocatalytiques recherchées sont gouvernées par la haute pureté des constituants choisis pour élaborer les nanoparticules métalliques. Ces propriétés sont également conditionnées par la propreté des surfaces actives (modification d'activité par d'éventuelles espèces poisons adsorbées).

I.3.3 Réactivité et sélectivité des catalyseurs :

L'utilisation de nanoparticules de platine dispersées sur un support carboné permet une augmentation considérable de l'aire spécifique, donc des performances de la couche active par rapport à une surface de platine massif. Lorsque la taille des particules diminue, la proportion d'atomes en surface, potentiellement actifs, augmente et leur nombre tend, à la limite, vers le nombre total d'atomes présents dans la particule. Si l'activité spécifique est indépendante de la taille, alors il est nécessaire d'obtenir les particules les plus petites

possible de manière à réaliser le plus grand nombre de sites actifs en surface. Cependant il est probable que les propriétés électrocatalytiques et physico-chimiques de ces sites de surface dépendent de la taille et de la forme des particules, et sont très différentes des propriétés du métal massif : c'est l'effet de taille. Dès lors, Il est utile de déterminer la dimension et la forme optimales des nanoparticules élaborées.

Rappelons ici, que pour des particules de diamètre inférieur au nanomètre, les propriétés électroniques ne sont en général plus celles du métal massif. Ces propriétés peuvent être influencées par des interactions marquées avec les atomes du support carboné [7].

I.3.3.1 Activité d'un électrocatalyseur nanoparticulaire : paramètres importants

L'activité d'un électrocatalyseur vis-à-vis d'une réaction électrochimique peut être caractérisée par deux grandeurs nommées SA, activité spécifique (équ.I.11) et MA, activité massique (équ.I.12).

Pour un potentiel fixé en l'absence de limitations par la diffusion (et chute ohmique) :

$$SA = \frac{|\text{intensité du courant}|}{\text{aire réelle de catalyseur}} \quad (\text{équ.I.11})$$

$$MA = \frac{|\text{intensité du courant}|}{\text{masse réelle de catalyseur}} \quad (\text{équ.I.12})$$

$$MA = SA \times \frac{\text{aire réelle}}{\text{masse de catalyseur}} = SA \times \frac{6}{\mu D} \quad (\text{équ.I.13})$$

avec $(6/\mu D)$ l'aire spécifique du catalyseur pour des nanoparticules sphériques

Plus SA sera grand et plus l'activité du catalyseur sera grande. MA permet d'optimiser les coûts relatifs au catalyseur : plus MA sera grand, plus les coûts seront faibles.

I.3.3.2 Effets catalytiques liés à la morphologie des particules :

Le platine présente une structure cubique face centrée (cfc). D'après Romanwski [8], la forme minimisant l'énergie de surface d'une structure cfc est le cubo-octaèdre, il s'agit d'un octaèdre tronqué par un cube (figure I.4)

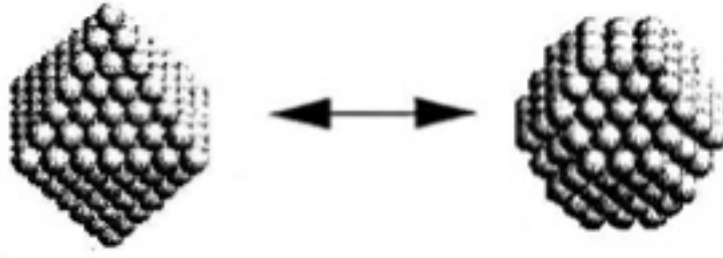


FIG. I.4: Octaèdre de 231 atomes et octaèdre tronqué qui conduit à un cubo-octaèdre de 201 atomes

Ce résultat [8] suppose que seules les liaisons métalliques localisées et les interactions entre plus proches voisins sont importantes pour définir le minimum d'énergie de surface des nanoparticules. Pour des particules inférieures au nanomètre, les formes thermodynamiquement stables peuvent cependant être différentes des structures compactes [9].

À partir de ces structures compactes, la nature et le nombre d'atomes de surface sont répertoriés en fonction de la taille de la particule [10]. Cette taille est égale au diamètre d'une sphère dont le volume est $N_{(total)}$ fois le volume d'un atome.

L'atome de Pt a un diamètre de 0.276 nm et se dispose en structure cfc. Le cubo-octaèdre représentant une nanoparticule de platine possède 14 faces de bas indice de Miller :

- 8 faces (111)
- 6 faces (100)

Les atomes d'arêtes et de sommet joignent ces différentes faces.

Pour une particule de 1,5 nm de diamètre, nous dénombrons 201 atomes ce qui correspond à 122 atomes de surface, répartis en 56 atomes en face (111), 6 en face (100) ainsi que 36 atomes d'arête et 24 atomes de sommet.

La distribution des atomes de surface est normalisée soit par rapport à $N_{(total)}$, le nombre total d'atomes sous la forme de MAD (Mass Average Distribution) [11], soit par rapport à $N_{(surface)}$, le nombre total d'atomes de surface sous la forme de SAD (Surface Average Distribution) [12] :

$$\text{MAD}(\text{type d'atomes de surface}) = \text{nombre d'atomes de surface de ce type} / N_{(total)}$$

$$\text{SAD}(\text{type d'atomes de surface}) = \text{nombre d'atomes de surface de ce type} / N_{(surface)}$$

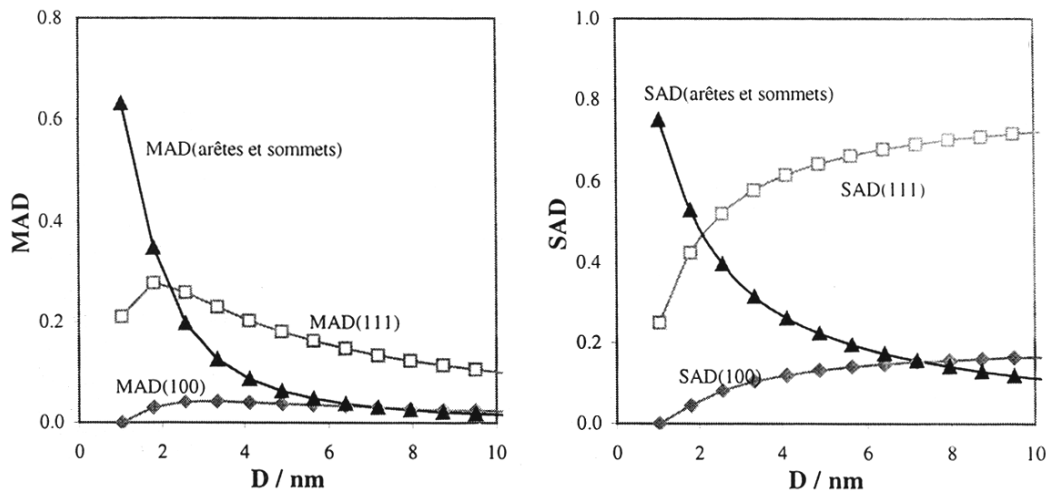


FIG. I.5: SAD et MAD des atomes des plans (111), (100), des arêtes et sommets en fonction de la taille de la particule de platine supposée de forme cubo-octaédrique

Ainsi, SAD(arête et sommet) augmente et SAD (111) et (100) diminuent quand la taille diminue. MAD(arête et sommet) augmente avec la décroissance de la taille alors que MAD (111) et (100) passent par un maximum, respectivement à 2 et 3.5 nm (figure I.5). Si l'activité catalytique n'est pas la même sur les différents types de site de surface pour une même réaction électrochimique (notion de sites actifs), alors elle dépend de la fraction d'atomes de surface actifs, donc de la taille des particules.

MA et SA, définis à partir des relations précédentes (équations I.11 et I.12), sont deux paramètres très importants. Ils permettent d'optimiser, plus exactement de minimiser la quantité de platine dans la couche active. L'utilisation des plus petites particules possibles, optimise l'aire spécifique du platine donc MA, en dehors de toute considération sur la variation de SA avec la taille des particules. Dans le cadre d'un effet de la taille sur SA, deux cas sont théoriquement possibles :

- SA augmente quand la taille diminue, dès lors MA ne peut que suivre une évolution similaire,
- SA diminue quand la taille augmente, de ce fait MA passe par un optimum pour une taille de particule à déterminer.

Lorsque SA varie avec la taille des particules de catalyseurs, il y a un effet catalytique de la taille. Cette évolution de MA et de SA peut être similaire à MAD et SAD pour un type particulier d'atome de surface. Alors, ce type d'atomes correspond probablement

aux sites actifs de la réaction électrochimique.

I.3.3.3 Effets catalytiques liés à la taille des particules :

S. Mukerjee et coll. [13] ont suivi l'effet de la taille des particules par des mesures XAS. Ces auteurs ont remarqué que les particules de platine de taille inférieure à 5 nm sont plus sensibles à des perturbations du niveau électronique 5d du platine (observation similaire en catalyse [6]). Nous pouvons en déduire une variation de l'écart entre ces niveaux électroniques et ceux de l'espèce à adsorber, ce qui facilite l'adsorption de cette dernière. Nous retrouvons cette hypothèse pour le cas de l'adsorption de dihydrogène [13, 14], du dioxygène [13, 15, 16] (ou des hydroxydes OH) et du monoxyde de carbone [13, 14]. Elle permet d'expliquer la diminution de SA avec la diminution de la taille des particules dans les réactions de réduction du dioxygène et d'oxydation du méthanol; de plus, cette hypothèse est validée par les résultats obtenus en électrochimie montrant une évolution du potentiel du pic de réduction des oxydes superficiels de platine vers des potentiels plus faibles lorsque la taille des particules diminue [17, 18].

Mises à part les propriétés intrinsèques liées à la taille des particules de platine, les anions adsorbés peuvent également influencer les propriétés du catalyseur. La distance interparticulaire a aussi été évoquée [19] comme paramètre à considérer.

I.3.4 La réaction d'oxydation de l'hydrogène sur le platine :

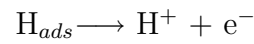
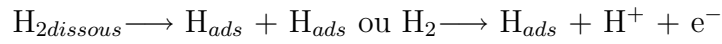
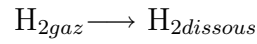
Différents mécanismes à deux étapes ont été proposés pour l'oxydation de l'hydrogène sur le platine en milieu acide, mais les difficultés pour corriger les paramètres cinétiques de la limitation par la diffusion rendent difficile une détermination exacte du mécanisme réactionnel.

I.3.4.1 Réponse électrochimique du platine en milieu acide (figure I.6) :

Elle est composée de deux parties :

Si nous effectuons un tracé voltampérométrique en faisant varier le potentiel de l'électrode de platine de 0 mV/ESH à 1500 mV/ESH nous mettons en évidence deux domaines singuliers (figure I.6).

i. La zone de dépôt en sous-potentiel de l'hydrogène sur le platine (UnderPotential Deposition - UPD) qui correspond à une fenêtre de potentiel comprise entre 50 et 300 mV/ESH. Dans ce domaine ont lieu les réactions d'adsorption / désorption de l'hydrogène suivit vers 0 mV/ESH du « mur » de dégagement du dihydrogène. Notons que pour l'anode de la pile H_2/O_2 les réactions sont :



ii. Le plateau d'adsorption de l'oxygène puis du dégagement du dioxygène vers 1500 mV/ESH et le pic de réduction des oxydes de platine, situé entre 600 et 950 mV/ESH.

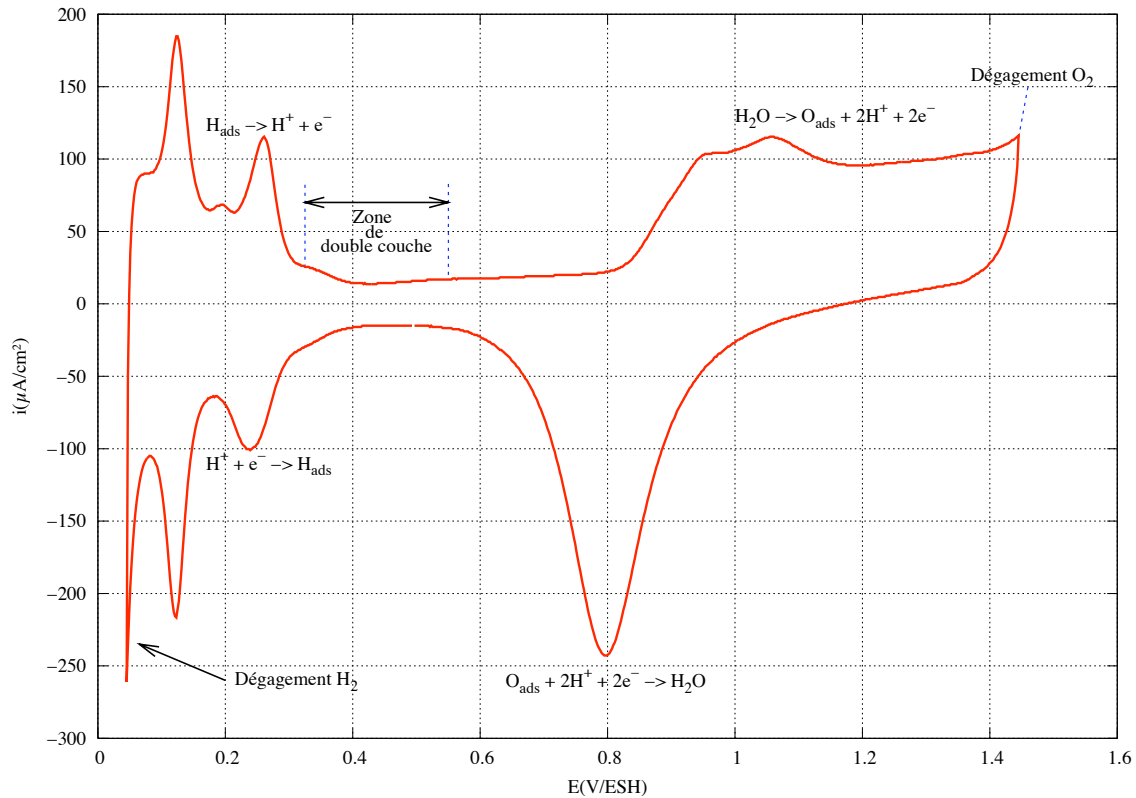


FIG. I.6: Voltampérométrie cyclique du platine massif en milieu H_2SO_4 1 M vitesse de balayage 10 mV/s

I.3.4.2 Mécanisme d'oxydation du dihydrogène (Hydrogen Oxidation Reaction - HOR) :

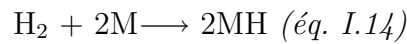
L'adsorption et la dissociation du dihydrogène sont des étapes clés dans la réaction d'oxydation du dihydrogène sur les électrocatalyseurs des anodes de platine.

La réaction de dégagement de l'hydrogène (Hydrogen Evolution Reaction - HER) a toujours été plus étudiée que la réaction d'oxydation de l'hydrogène (HOR) [20, 21]. HER est une réaction rencontrée dans différentes électrolyses : eau, chlore - soude. Selon Ross et Stonehart [22], le mécanisme de HOR n'est pas forcément celui de HER inversé. En effet, HER a lieu à plus bas potentiel, dans ces conditions la surface de l'électrode a une couverture maximale en hydrogène adsorbé H_{ads} .

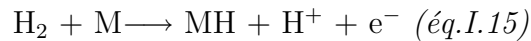
La réaction d'oxydation du dihydrogène intervient à un potentiel plus élevé que celui du dégagement du dihydrogène, donc sur une surface d'électrode où la couverture en hydrogène adsorbé H_{ads} est probablement plus faible. Si nous postulons que le mécanisme dépend fortement de la couverture en hydrogène, l'oxydation et le dégagement du dihydrogène peuvent être gouvernés par des mécanismes réactionnels différents.

Le mécanisme généralement admis se déroule selon une première étape chimique (réaction de Tafel) ou électrochimique (réaction de Heyrovsky) suivi d'une seconde étape électrochimique commune (réaction de Volmer).

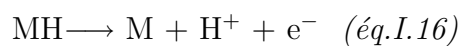
- Réaction de Tafel : étape d'adsorption dissociative du dihydrogène sans transfert de charge, impliquant deux sites actifs (équ.I.14) :



- Réaction de Heyrovsky : étape d'adsorption dissociative avec transfert de charges impliquant un seul site actif (équ.I.15) :



- Réaction de Volmer : seconde étape avec transfert de charge, commune aux deux mécanismes. C'est une oxydation des atomes d'hydrogène adsorbés en protons (milieu acide) (équ.I.16) :



Ainsi la réaction d'oxydation du dihydrogène correspond soit à l'enchaînement Tafel-Volmer, soit à l'enchaînement Heyrovsky-Volmer. Si dans la gamme de potentiels anodiques de HOR, la couverture en hydrogène adsorbé varie de façon significative, le mécanisme global de cette réaction d'oxydation peut probablement évoluer. Les deux mécanismes Tafel-Volmer et Heyrovsky-Volmer sont possibles et chacune des trois étapes élémentaires peut devenir l'étape déterminante.

Le mécanisme de HOR le plus souvent admis dans la littérature est Tafel-Volmer avec comme étape limitante : Tafel. Vogel et coll. [23] et, Ross et Stonehart [24] l'ont observé. Vermeiljen et Coll. [25] ont trouvé un mécanisme et une étape limitante identique seulement dans le cas d'électrodes à gaz peu actives, et une étape limitante Volmer pour des électrodes actives. Pour Enyo [26], la surtension totale correspond à la somme de deux composantes : celle liée à l'étape de Tafel et celle liée à l'étape de Volmer. Lorsque la surtension totale augmente, la composante de Tafel diminue, donc celle de Volmer croît, et inversement. Cependant, plus le pH est élevé et plus la densité de courant (à surtension constante) est faible [27], ce qui selon Ross et coll. remet en cause le mécanisme de Tafel-Volmer. Bagotsky et coll. déterminent un ordre de la réaction par rapport à la concentration en H^+ , de $1/2$ [27]. Cet ordre implique un mécanisme de HOR de type Horiuti (éq. I.17 et I.18) comprenant une première étape d'adsorption non dissociative peu probable :



Pour Mello et Ticianelli [28], HOR suit une séquence Heyrovsky – Volmer avec comme étape limitante Volmer en milieu peu acide, et Heyrovsky en milieu acide fort. Selon Vetter [29], le mécanisme est Heyrovsky-Volmer avec Heyrovsky comme étape limitante, si le platine est peu actif.

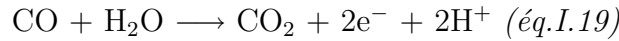
I.3.5 Adsorption et oxydation du monoxyde de carbone sur le platine :

L'emploi du platine comme électrocatalyseur de la réaction d'oxydation du dihydrogène pose un problème si nous souhaitons utiliser le dihydrogène provenant du

reformage des alcools simples ou des hydrocarbures. En effet, le monoxyde de carbone présent sous forme de trace dans ce type de combustible est une molécule poison vis-à-vis du platine. La présence de ces traces de CO est actuellement un frein au développement des PEMFC.

Il est admis que le monoxyde de carbone s'adsorbe de façon irréversible sur le platine [30] en bloquant les sites d'adsorption de l'hydrogène ce qui empêche son oxydation. Quelques dizaines de ppm de CO suffisent à contaminer une anode de PEMFC.

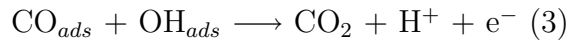
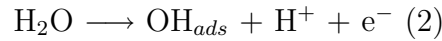
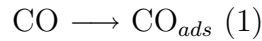
Au potentiel de fonctionnement de l'anode, entre 0 et 100 mV/ESH, l'oxydation du CO est thermodynamiquement possible (équ. I.19).



$$E_o = -100 \text{ mV/ESH à pH} = 0$$

Cependant, du fait de la faible cinétique réactionnelle, sur le platine l'électro-oxydation du monoxyde de carbone est caractérisée par une forte surtension d'environ 800 mV/ESH [30, 31, 32].

Pour Hayden [32], cette surtension est associée à l'activation de l'eau pour produire une espèce oxydante adsorbée susceptible d'oxyder le monoxyde de carbone par un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood :



Une fois que la surtension a permis l'activation de l'eau, la cinétique de la réaction est alors déterminée par (3). La surtension et la cinétique de l'électro-oxydation du monoxyde de carbone sont sensibles à la couverture en monoxyde de carbone de la surface, aux anions présents dans l'électrolyte, au CO dissous dans l'électrolyte, ainsi qu'à la structure de la surface et à la présence de promoteurs adsorbés. Les étapes (1) et (3) sont les seules comparables aux phénomènes intervenant à une interface gaz-solide et les données obtenues à cette interface gaz-solide peuvent être utilisées pour expliquer la cinétique associée à ces étapes (1) et (3) [33, 34].

Les différentes manières dont s'adsorbe le monoxyde de carbone sur la surface du platine sont bien connues et les résultats de diverses recherches [30, 31] s'accordent sur au moins deux types de CO adsorbé différents, le $\text{CO}_{\text{linéaire}}$ et le $\text{CO}_{\text{ponté}}$ (figure I.7), cependant quelques auteurs [31] mettent en avant une troisième forme de CO adsorbé : CHO. Toutefois, cette espèce formyle se dissocie très rapidement en phase adsorbée sur un catalyseur comme le platine en donnant du monoxyde de carbone.

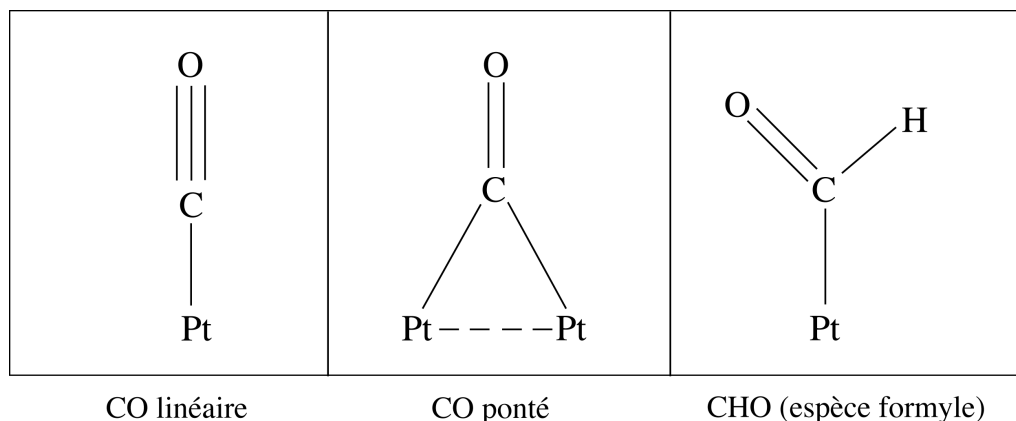


FIG. I.7: Différents types de CO adsorbé

Les voltampérogrammes d'électro-oxydation du CO sur platine sont relativement complexes. Ils présentent plusieurs pics dont le nombre et la forme dépendent de divers facteurs comme le potentiel d'adsorption, la concentration de CO dans la solution mais aussi la structure cristallographique de la surface active [31, 35]. Sur Pt(111), Markovic et coll. ont montré en effet que le potentiel auquel CO est adsorbé influence fortement la forme, ainsi que la position des pics d'oxydation du CO préadsorbé [36].

L'adsorption et l'oxydation du monoxyde de carbone dépendent en effet de la structure de la surface comme le montrent plusieurs travaux [37, 38, 39]. Bilmes et coll. [40] ont révélé que la structure la plus favorable à la formation du CO ponté est la structure de surface la plus compacte, c'est-à-dire Pt(111), de même une surface rugueuse possédant un taux de défauts élevé présente une plus forte proportion de CO ponté qu'une surface atomiquement lisse [35].

Sur la face Pt(110) nous pouvons observer un changement de la distribution en surface des espèces CO adsorbées, cela s'explique par la réaction (figure I.8).

Généralement pour une solution saturée en CO dissous et un potentiel d'adsorption fixé dans la zone de charge de la double couche, nous observons seulement un pic

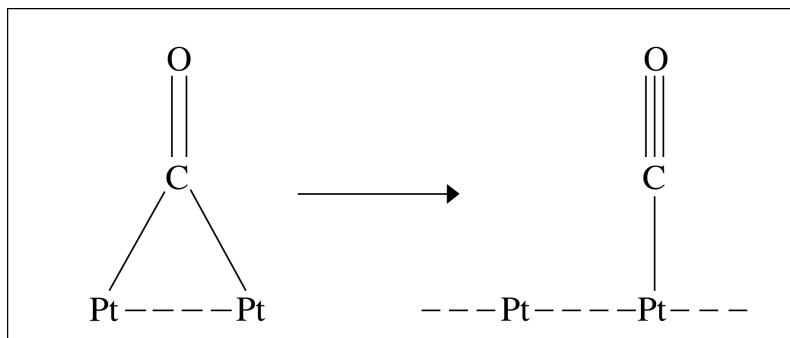


FIG. I.8: Modification de la distribution en surface des espèces de CO adsorbées [Pt(110)]

d'oxydation situé au potentiel de 900 mV/ESH. Lorsque le potentiel d'adsorption est situé dans la zone d'adsorption d'hydrogène (< 400 mV/ESH) les pics obtenus peuvent être multiples [41, 42]. Pour Markovic et Ross [30], l'oxydation du CO débute dès 300 mV/ESH par l'oxydation du CO faiblement adsorbé et se poursuit dans la zone 300 à 600 mV/ESH en formant d'après ces auteurs une vague de préoxydation (« pre-oxidation wave »). Cette région est suivie par l'oxydation rapide du CO fortement adsorbé qui est caractérisé sur le voltampérogramme par un pic étroit situé à 730 mV/ESH.

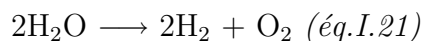
Rush et coll. [31] mettent en évidence le fait que les différentes formes de CO adsorbées à la surface du platine dépendent fortement du potentiel auquel a lieu l'adsorption de cette espèce chimique. Pour toutes les valeurs de $E_{adsorption}$ considérées (entre 50 et 600 mV/ESH), l'espèce prédominante parmi les différentes formes de CO adsorbé est la forme linéaire qui occupe un unique site de platine et requiert un transfert de 2 électrons pour une oxydation complète en CO_2 .

I.4 Le combustible :

L'hydrogène, vecteur énergétique doit être produit à partir des sources d'énergies primaires (charbon, hydrocarbures, gaz, eau). Nous devons pouvoir le stocker et le transporter facilement, le transformer en d'autres formes d'énergies (électricité par exemple). L'hydrogène peut être produit selon différents procédés industriels. Le choix d'une méthode de production se fera en prenant en compte la disponibilité de la matière première, la quantité souhaitée ainsi que la pureté exigée.

L'électrolyse de l'eau permet d'obtenir un hydrogène de grande pureté en une seule étape. L'électrolyse est un procédé électrochimique au cours duquel un courant externe

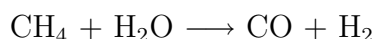
est appliqué à une cellule (fonctionnement en récepteur). C'est le cas avec les solutions aqueuses d'acide sulfurique ou de potasse où, dans des conditions appropriées (électrodes inattaquables), on obtient le dihydrogène et le dioxygène selon l'équation globale (eq. I.21) :



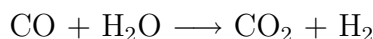
L'hydrogène produit par électrolyse de l'eau avancée a pour l'instant un coût de production trop élevé (2 à 3 fois le coût de celui obtenu par reformage du gaz naturel). Bien qu'étant de haute pureté et directement utilisable dans les PEMFC il n'est pas envisagé à l'heure actuelle de soutenir cette filière en vue d'une éventuelle application à l'automobile.

La production d'hydrogène à partir de sources fossiles telles que le pétrole ou le gaz naturel reste la technologie dominante. Nous pouvons citer le reformage à la vapeur (vaporeformage catalytique), comme technique souvent utilisée pour extraire l'hydrogène des hydrocarbures ou des alcools.

D'autres méthodes comme l'oxydation partielle, le reformage adiabatique, la gazéification ou le craquage de l'ammoniac sont utilisées. Le dihydrogène ainsi produit n'est cependant pas exempt d'impuretés. En effet, un procédé comme le reformage à la vapeur produit avec un gaz naturel (méthane essentiellement) un mélange riche en hydrogène accompagné de diverses molécules : CH_4 , H_2O , CO , CO_2 . Les réactions en jeu sont :



et réaction du gaz à l'eau



Malgré les procédés de purification mis en place en amont et en aval du processus de production, des traces de CO sont toujours présentes dans le dihydrogène. Ces traces de molécules poisons constituent un réel handicap au développement des piles à combustibles à membranes échangeuses de protons (empoisonnement de l'anode).

I.5 Matériaux d'anode :

Dans l'espoir d'un développement à grande échelle des PEMFC, il apparaît donc nécessaire de rechercher un nouveau matériau d'anode capable de pallier aux problèmes

rencontrés avec le platine pur problèmes liés essentiellement à sa mauvaise tolérance au monoxyde de carbone. Deux voies d'études sont envisagées pour aboutir à un nouvel électrocatalyseur :

- l'élaboration d'un alliage de platine avec comme second constituant un métal de transition.
- la réalisation d'un matériau dit « composite » dans lequel du platine fortement divisé est en contact intime avec une phase du type oxyde métallique MO_x .

I.5.1 Cas des alliages PtM :

Le développement d'alliages bimétalliques à base de platine est la voie la plus étudiée pour réaliser un matériau d'anode de PEMFC qui soit tolérant au monoxyde de carbone. Dans cette optique de nombreux éléments de transitions ont été testés. Ce matériau d'anode qui doit être tolérant au monoxyde de carbone se doit de présenter également de bonnes performances quant à l'oxydation du dihydrogène. Il est intéressant de noter que l'association du platine avec un métal adsorbé ou allié a peu d'influence sur la réaction d'oxydation du dihydrogène. S. Mukerjee et coll. [43] ont mis en évidence que le Pt et les alliages de Pt avec les atomes de la première ligne des éléments de transitions : Cr, Mn, Fe, Co et Ni ne présentent pas d'activité électrocatalytique spécifique vis-à-vis de la réaction d'oxydation du dihydrogène. À la lumière de ces travaux, la couverture d'hydrogène sur les alliages est similaire à celle du platine pur sur carbone. Ces auteurs mettent de plus en évidence une contraction du paramètre de maille du fait de l'effet d'alliage. En outre, cette étude révèle que tous les alliages étudiés possèdent plus de lacunes électroniques par atomes dans la bande 5d du platine allié que dans la bande 5d du platine pur. Cette évolution de la structure électronique interviendra très certainement sur les mécanismes catalytiques de transfert des électrons à l'interface agrégats – électrolyte.

À l'heure actuelle, les électrocatalyseurs de platine alliés au ruthénium représentent de bons matériaux disponibles vis-à-vis de la tolérance au monoxyde de carbone. Ils ont fait l'objet de nombreuses études et font ainsi office de référence.

L'alliage PtRu a tout d'abord été étudié sous forme massive. Son analyse en voltampérométrie cyclique permet d'obtenir des informations essentielles sur ses performances dans des conditions réelles de fonctionnement. Pour W.F.Lin [44], l'oxydation d'une mo-

monocouche de CO adsorbé sur une surface de $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}$ polycristallin dans HClO_4 0,1M s'effectue vers 500 mV/ESH. Cependant lorsque le milieu est saturé par CO, pour l'alliage $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}$ le pic d'oxydation du CO est observé à 850 mV/ESH, alors que sur Ru pur il est situé vers 500 mV/ESH. Ce phénomène a aussi été remarqué par Markovic et coll. [33, 34, 45], ces auteurs ont étudié le système Pt-Ru sous forme d'alliage massif polycristallin avec contrôle physique par des techniques d'analyse de surface. Ils révèlent que le ruthénium possède une moins bonne activité que le platine vis-à-vis de l'oxydation du dihydrogène alors que dans le même temps, le ruthénium présente une bien meilleure activité pour l'oxydation du monoxyde de carbone. Potentiellement utilisables dans une DMFC, ces électrocatalyseurs rencontrent également ce problème de tolérance au CO, en effet le CO est un intermédiaire réactionnel de la transformation du méthanol. Kardash et coll. [46] ont observé sur $\text{Pt}_{10}\text{Ru}_{90}$ et $\text{Pt}_{90}\text{Ru}_{10}$ massifs que l'évolution du CO, formé durant l'oxydation du méthanol, en CO_2 intervient à partir de 400 – 500 mV/ESH.

L'utilisation du ruthénium comme second métal dans un électrocatalyseur binaire du type Pt-M a pour but d'associer la bonne activité du ruthénium pour l'oxydation du monoxyde de carbone et celle du platine pour l'oxydation du dihydrogène. Le développement d'un électrocatalyseur à partir d'un alliage PtRu a conduit à étudier la réactivité de nanoparticules de cet alliage supportées sur du carbone vis-à-vis de l'oxydation du CO et du mélange H_2/CO . Des valeurs situées autour de 500 mV/ESH [47, 48], similaires à celles de l'alliage massif sont citées pour des particules de $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}$ commerciales (E-Tek). D'autres méthodes de synthèse donnent des résultats similaires. Pour tenter d'expliquer les performances de l'alliage PtRu, différents types de mécanismes ont été proposés, certains mettent l'accent sur une modification des propriétés électroniques du platine due à l'effet d'alliage (i) d'autres mettent en avant un mécanisme bifonctionnel (ii).

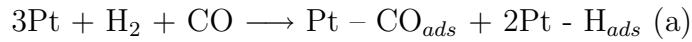
(i) La modification des propriétés électroniques du platine dans l'agrégat bimétallique influe sur la force de la liaison Pt-CO. Si nous considérons le modèle $\sigma - \pi$ de Chatt-Dewar [49], l'adsorption du CO sur les métaux s'effectue par un mécanisme concerté de donation des électrons σ au métal, associé à une rétro donation des électrons du métal vers les orbitales π^* initialement vides du CO. Le renforcement de la liaison métal – carbone, du fait d'une forte rétro donation d'électrons du métal vers les orbitales π^* vides du CO est marquée pour des métaux à forte densité d'états électroniques au niveau de Fermi

comme c'est le cas pour le platine. L'ajout d'un élément d'addition, possédant une plus faible densité électronique, devrait conduire à un affaiblissement de la liaison platine – carbone diminuant par la même, la force d'adsorption de cette molécule.

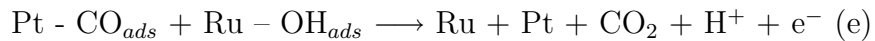
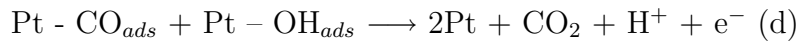
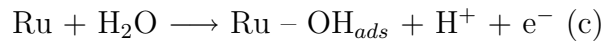
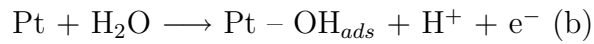
Il a par ailleurs été constaté que la présence de ruthénium, modifiant les propriétés électroniques du platine, entraîne une diminution de la couverture en CO_{ads} par rapport à la couverture en H_{2ads} [50].

D'après Iwasita et coll. [51] les effets électroniques peuvent expliquer la plus faible énergie d'adsorption du CO. Une étude [52] par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) réalisée sur PtRu et Pt a mis en évidence une plus haute fréquence de vibration pour la liaison CO sur PtRu, ce qui implique une énergie d'adsorption plus faible du CO sur l'alliage. Une étude XANES effectuée par Mc Breen et Mukerjee [53] sur Pt, Pt/C et PtRu/C, dans la zone de double couche ($E = 540 \text{ mV/ESH}$) précise que les lacunes des bandes électroniques d du platine sont de 0,397 par atome pour PtRu/C alors qu'elles sont de 0,329 pour Pt/C. En augmentant les lacunes dans la bande d du platine, l'électrocatalyseur PtRu tend à inhiber l'effet stabilisateur des échanges électroniques dans la liaison Pt-CO.

(ii) L'oxydation électrocatalytique de $\text{H}_2 + \text{CO}$ doit prendre en compte l'adsorption compétitive de H_2 et CO sur les sites de platine [54] :



La possibilité d'éliminer le CO se fonde sur les réactions suivantes [55] :



L'oxydation électrochimique du CO fortement adsorbé sur les atomes de platine est facilitée par la présence d'atomes de ruthénium dont le rôle est d'encrer des atomes d'oxygène en premiers voisins du Pt et cela à des potentiels plus faibles que sur une surface de platine pur [56]. Des travaux sur électrode à disque tournant et en spectroscopie infrarouge [35, 57] ont permis de définir le mécanisme bifonctionnel sur l'alliage PtRu.

Un point important concernant la conception d'un électrocatalyseur en vue de l'oxydation de $\text{H}_2 + \text{CO}$ est la détermination de la composition optimale de cet alliage. La littérature actuelle fait état de valeurs divergentes pour l'optimum de composition de l'alliage, ceci peut éventuellement s'expliquer par des différences de composition de l'extrême surface (liées probablement aux méthodes d'élaboration), mais aussi aux quantités de ruthénium non allié.

Qi et Kaufman [58] ont récemment montré que deux catalyseurs présentant le même rapport (1 :1) pour PtRu/C et la même taille de particules, mais fabriqués par deux entreprises différentes, ne possédaient pas la même tolérance vis-à-vis du CO. Nous pourrions cependant noter qu'un grand nombre de travaux réalisés dans le but de déterminer une composition d'alliage idéale ont conclu que le rapport 1 :1 semblait le plus pertinent [57, 59, 60, 61]. Antolini [62] a testé le système PtRu pour différents ratios et conclu que 1 :1 constituait la meilleure proportion (tableau I.1).

Électrocatalyseur	70°C,H ₂	70°C,H ₂ +CO	90°C,H ₂	90°C,H ₂ +CO
20% Pt	636	105	672	205
20% PtRu 3 :1	630	201	657	476
20% PtRu 7 :3	610	136	650	436
20% PtRu 1 :1	592	413	621	557
40% PtRu 1 :1	649	415	674	611

TAB. I.1: Tension de pile pour une densité de courant de 0,5 A/cm² pour différentes compositions de PtRu/C et différentes conditions de fonctionnement

Gasteiger et coll. [34] ont suggéré qu'il y avait une diminution de la force d'adsorption des OH sur les paires Pt-Ru; ils montrent également que pour un rapport en % atomique de 50-50, le nombre de sites Pt-Ru est maximal. Nous pouvons remarquer qu'un nombre important de sites Pt-Ru favorise la réaction décrite dans l'équation (c) du mécanisme bifonctionnel où le ruthénium adsorbe les espèces oxygénées et où le monoxyde de carbone se fixe sur les sites de platine.

Outre le ruthénium, d'autres métaux ont été envisagés pour former des alliages. Le molybdène et l'étain [63, 64, 65, 66] ont fait l'objet de quelques études, mais on peut également citer le tungstène [67], le fer [68] comme des éléments à considérer pour se substituer au ruthénium. Plus marginalement, l'antimoine, le rhénium ou le germanium ont aussi été étudiés [65, 69, 70]. L'étain apparaît comme un bon promoteur de la réaction

d'oxydation du monoxyde de carbone. Lee et coll. [47] ont travaillé sur des nanoparticules de PtSn/C (E-Tek, ratio atomique 3 :1), ces auteurs révèlent que l'oxydation du monoxyde de carbone intervient vers 680 mV/ESH alors que sur des particules de platine supportées sur carbone Pt/C (E-Tek) l'oxydation de CO se situe vers 730 mV/ESH. Vigier et coll. [71] arrivent à la même conclusion pour des nanoparticules de PtSn/C synthétisées par co-imprégnation. Une étude comparative entre des particules d'alliage PtSn supportées sur carbone et un dépôt en sous potentiel d'étain sur des particules de platine supportées sur du carbone [63] met en évidence, et dans les deux cas, le fait que les espèces oxygénées associées à l'étain permettent d'initier l'oxydation du monoxyde de carbone à des potentiels plus bas que le platine pur supporté (Pt/C).

Toutefois, ces nanoparticules supportées PtSn/C ne permettent pas de diminuer le potentiel d'oxydation du CO de manière vraiment significative.

Le molybdène allié au platine apparaît comme un matériau prometteur dans l'oxydation du mélange H_2 + traces de CO. Grgur et coll. [72] ont étudié des alliages massifs de PtMo de différentes compositions et ont comparé leurs activités électrocatalytiques avec celles de nanoparticules supportées sur carbone (PtMo/C). Ces alliages massifs obtenus à l'aide de méthodes métallurgiques traditionnelles de type fusion ou implantation d'ions par plasma, sont étudiés par voltampérométrie cyclique. L'alliage de composition $Pt_{77}Mo_{23}$ apparaît comme le plus actif pour l'oxydation du mélange H_2 + CO. Cette étude révèle également que les propriétés catalytiques de nanoparticules d'alliage supportées sur du carbone, $Pt_{80}Mo_{20}/C$ et $Pt_{75}Mo_{25}/C$ (fabriqués par E-Tek, 5 nm de diamètre moyen) sont comparables à celle des alliages massifs ayant une teneur légèrement plus importante en Mo.

Comme pour les alliages PtRu, il n'y a pas unanimité au sujet de la composition dite « idéale » d'un alliage de molybdène. Pour Gouérec et coll. [73] un alliage PtMo non supporté à faible teneur en Mo (5%) avait un comportement similaire à $Pt_{50}Ru_{50}$. Pozio et coll. [74] ont déterminé que le ratio 5 :1 semblait le plus intéressant dans le cas de PtMo supporté sur du carbone.

Grgur et coll. [72] montrent que les ratios 3 :1 et 4 :1 pour PtMo/C sont bien plus performants que PtRu.

La modification des propriétés électroniques du platine allié au Mo existe, mais semble moins marquée que dans le cas des alliages PtRu. La modification du paramètre

de maille paraît plus faible. Ball et coll. [75] indiquent lors de l'étude de particules de PtMo/C, obtenues par une méthode d'élaboration qu'ils ont développée, que l'oxydation du CO a lieu à un potentiel plus élevé (776 mV/ESH) que sur PtRu/C (506 mV/ESH). Par ailleurs ces auteurs mettent en évidence la mauvaise définition de la zone d'UPD de l'hydrogène sur le platine (pics peu marqués). Ces faits sont confirmés dans la littérature [72, 76], de même que la présence dans la zone de potentiel 150 – 500 mV/ESH d'un processus d'oxydation probablement lié au couple redox du molybdène, $\text{Mo}^{(+IV)} \longrightarrow \text{Mo}^{(+VI)}$ [72, 75, 76].

L'amélioration de la tolérance au CO semble être le fait d'une réaction en phase adsorbée entre espèces oxygénées du Mo de type oxyhydroxides $[\text{MoO}(\text{OH})_2]$ et le CO [48]. Ces espèces oxygénées permettent l'oxydation du CO à un potentiel plus faible que sur platine pur et suggèrent la mise en oeuvre d'un mécanisme bifonctionnel. Toutefois, ce résultat n'a pas été confirmé par certains chercheurs [77, 78], probablement parce que l'espèce active intervenant lors de l'oxydation du CO est un composé chimique particulier du molybdène et n'est pas toujours présente à la surface des catalyseurs obtenus par différentes méthodes. Récemment, Samjeské et coll. [79] ont analysé l'effet du Mo déposé sur différentes surfaces de platine mono et polycristallin. Leurs conclusions indiquent que l'effet de promotion dû au molybdène intervient dans la fenêtre de potentiels 200 - 500 mV/ESH ($\text{Mo}^{(+IV)}$) par un mécanisme bifonctionnel qui n'agit que sur le CO faiblement adsorbé. Au-delà de 500 mV/ESH, $\text{Mo}^{(+VI)}$ semble inactif, le pic d'oxydation principal correspondant au CO fortement adsorbé est pratiquement inchangé. Ces résultats précisent que l'amélioration de la tolérance au monoxyde de carbone intervient principalement du fait du mécanisme bifonctionnel avec une contribution minime d'un effet électronique. Mukerjee et Urian [48] ont utilisé la diffraction des rayons X et des mesures électrochimiques pour étudier le mécanisme d'oxydation du CO sur PtMo/C. Un résultat important de ce travail est que le molybdène ne présente pas d'affinité avec le CO et peu fournir des ions OH pour l'oxydation de celui-ci et ce même à faible potentiel.

Récemment, des travaux [75] prenant en compte à la fois le CO et le CO_2 présent dans l'hydrogène issu du reformage ont mis en évidence une faible activité de PtMo/C vis-à-vis de l'oxydation de H_2 en présence de CO_2 ; elle a été attribuée à l'électroréduction du CO_2 en CO qui donne sur PtMo/C une plus importante couverture en CO que celle observée sur Pt/C ou PtRu/C.

I.5.2 Cas des composites PtMo_x :

Dans le cas des matériaux d'anode dit composites, l'objectif visé est de réaliser un contact permanent entre l'oxyde métallique qui doit céder un oxygène au profit du monoxyde de carbone et le platine sur lequel le CO est adsorbé (figure I.9).

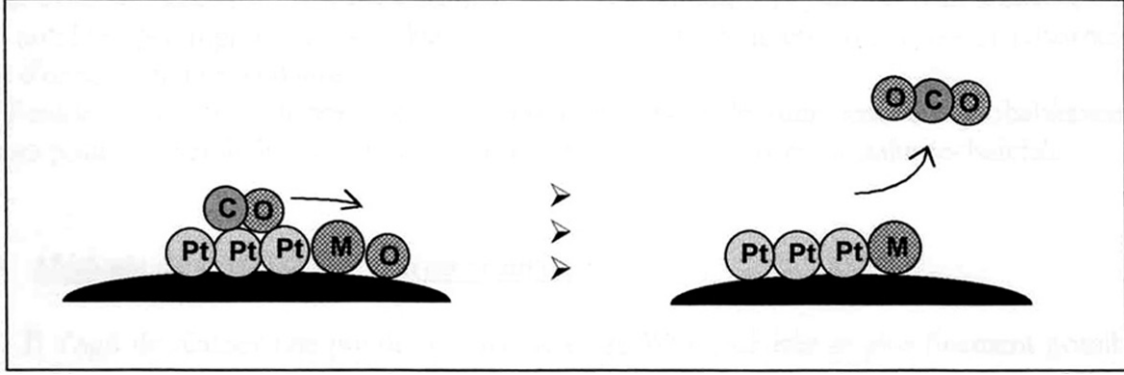
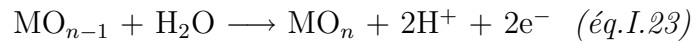
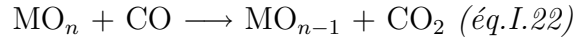


FIG. I.9: Oxydation de CO en présence de l'oxyde MO_x

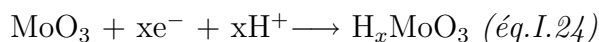
L'oxyde métallique doit donc pouvoir se réduire facilement au potentiel de fonctionnement de l'anode (0 à 100 mV/ESH) (éq.I.22) et pouvoir se réoxyder électrochimiquement dans le milieu (éq.I.23).



Dans ce sens le potentiel thermodynamique du couple $\text{MO}_n/\text{MO}_{n-1}$ doit donc être relativement proche du potentiel de fonctionnement de l'anode de PEMFC (0 à 100 mV/ESH). Dans ce contexte le composite Pt-MoO_x a été étudié. Ioroi et coll. [80] ont utilisé la technique d'imprégnation – précipitation sur support carboné pour réaliser un électrocatalyseur qu'ils nomment Pt/MoO_x . D'après leurs résultats en diffraction des rayons X, les diagrammes de diffraction suggèrent que l'oxyde de molybdène est présent sous la forme MoO_2 avant le processus de réduction du sel de platine. Après cette étape chimique de réduction du sel de platine, le pic de diffraction n'est plus présent, cela suggère une évolution de la structure de l'oxyde MoO_x en une phase amorphe. De plus, une analyse en microscopie électronique en transmission couplée à de la microanalyse X révèle qu'une partie du support carboné est recouverte de MoO_x avant la réduction du sel de platine.

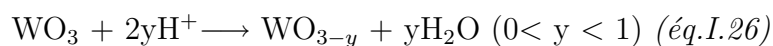
De la même manière que pour les alliages PtMo, les voltampérométries cycliques mettent en évidence la présence d'un couple redox vers 450 mV/ESH qui correspond au couple $\text{MoO}_2 / \text{MoO}_3$. Ioroi et coll. observent [80, 81] une amélioration de la tolérance au CO de Pt/MoO_x/C par rapport au platine et concluent à une interaction entre le platine et le molybdène oxydé MoO_x.

Crabb et coll. [82] utilisent une technique de chimie organométallique pour préparer leur catalyseur PtMoO_x supporté sur carbone. Leurs voltampérométries cycliques après adsorption de CO mettent en évidence la présence de deux zones d'oxydation du monoxyde de carbone. Une zone similaire à celle du platine pur (Pt/C) pour des potentiels supérieurs à 500 mV/ESH et une autre zone pour des potentiels situés entre 25 et 400 mV/ESH. Ces résultats cohérents avec ceux qui sont observés pour les alliages PtMo démontrent clairement la capacité du molybdène à promouvoir l'oxydation du CO à plus bas potentiels que sur Pt/C. De même Ioroi et coll., comme Crabb et coll. [82] émettent l'hypothèse que cette promotion de l'oxydation du CO intervient à l'interface entre le platine et le molybdène oxydé. Plusieurs auteurs [83] ont suggérés qu'à ces bas potentiels (de 25 à 400 mV/ESH) les pics d'oxydation sont liés à la formation d'oxyhydroxydes de molybdène ou à la formation d'un bronze de molybdène (éq.I.24).

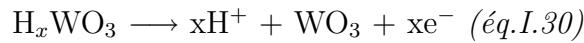
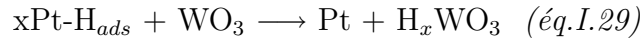
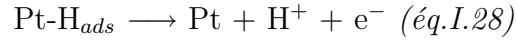


Il est clair que pour promouvoir l'oxydation du monoxyde de carbone, les espèces du molybdène en surface doivent être dans un état oxydé et doivent également pouvoir être aisément réduites de manière à pouvoir réaliser le transfert d'oxygène. Cependant ce mécanisme semble limité à la région 25-400 mV/ESH, à ces faibles potentiels, l'oxydation du monoxyde de carbone est attribuée à un transfert d'oxygène depuis les espèces oxyhydroxydes du molybdène.

D'autres études se sont intéressées aux oxydes de tungstène WO_x [84, 85, 86, 87, 88]. Ces études sur les propriétés catalytiques et électrochimiques de Pt/WO_x en milieu acide ont mis en évidence que l'oxyde de tungstène peut former deux bronzes de tungstène stables, H_{0,18}WO₃ et H_{0,35}WO₃ ainsi que des oxydes sub-stoechiométriques WO_{3-y} par réaction avec l'hydrogène suivant les équations I.25 et I.26 [87] :



À la surface du catalyseur Pt/WO_x, le mécanisme d'adsorption de l'hydrogène peut alors être décrit soit par le mécanisme classique (équ.I.27 et équ.I.28) soit par une réaction chimique mettant en jeu un bronze de tungstène (équ.I.29 et équ.I.30) :



Shim et coll. [87] concluent que l'oxyde métallique WO_x voisin des sites de platine peut affaiblir la force d'adsorption de l'hydrogène et des espèces oxygénées à la surface du platine.

Tseung et Chen mettent en avant le fait que le bronze de tungstène H_xWO₃ se forme dès 0 mV/ESH et peut alors adsorber des ions OH⁻ et faciliter la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone à la surface de Pt/WO₃, alors que dans le cas du ruthénium RuO₂ ne se forme pas avant 300 mV/ESH. Cela confirme la présence des OH_{ads} à la surface de WO₃ qui peuvent réagir avec le CO adsorbé sur les sites de platine adjacents et ce à plus faible potentiel [85].

La possibilité d'une formation de bronze de tungstène semble être un facteur favorable à l'amélioration de la tolérance du catalyseur au CO en augmentant la réactivité de surface.

Afin de tenter de combiner les propriétés intéressantes des oxydes de tungstène et du ruthénium certaines recherches [89, 90, 91, 92, 93, 94] ont analysé le comportement de catalyseurs ternaires du type PtRu/WO_x. Les études réalisées sur PtRu/WO_x montrent qu'un tel catalyseur est à la fois plus actif que PtRu et PtWO_x vis-à-vis de l'oxydation du monoxyde de carbone [93].

Conclusion :

Au travers de ce chapitre consacré à un point bibliographique, après quelques rappels génériques sur les piles à combustible basse température et sur quelques notions d'électrochimie interfaciale que nous utiliserons, nous avons focalisé notre attention sur

les matériaux d'anodes actuellement à l'étude au sein de divers laboratoires répartis à travers le monde. Trouver un bon électrocatalyseur, qui permette à la fois d'oxyder le dihydrogène en protons plus électrons et le monoxyde de carbone en dioxyde de carbone, relève du défi. Les différentes études entreprises à ce jour, concernent essentiellement des alliages bimétalliques massifs ou nanoparticulaires avec comme élément central le platine et comme élément d'addition des métaux de transition, par exemple Ru, Sn, Mo ... Les résultats obtenus sont prometteurs, mais demandent des validations en système complet et sur de longues durées. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous serons amenés à étudier les potentialités électrocatalytiques de deux systèmes métalliques : le système Pt-Mo et le système Pt-W, ainsi que le comportement de deux composites métal – oxydes de métal de transition Pt-MoO_x et Pt-WO_x supportés sur carbone.

Chapitre II

Étude des alliages massifs de Platine-Molybdène et
Platine-Tungstène

Introduction

L'étude des alliages massifs Platine-Molybdène et Platine-Tungstène s'intègre dans une démarche de recherche qui vise à développer de nouveaux électrocatalyseurs, peu sensibles à l'empoisonnement par le monoxyde de carbone, intervenant dans l'oxydation de l'hydrogène. Dans ce chapitre, nous verrons comment les alliages Pt_xMo_y et Pt_xW_y ont été élaborés puis, nous nous intéresserons plus particulièrement à la caractérisation physique et électrochimique de ces nouveaux matériaux d'anode. La comparaison des résultats obtenus en électrochimie pour ces alliages avec la réponse du platine pur massif nous permettra d'évaluer si ces matériaux présentent des performances intéressantes du point de vue de l'oxydation du monoxyde de carbone et s'ils méritent d'être développés en tant que matériaux d'anode de PEMFC.

II.1 Élaboration et caractérisation d'alliages massifs platine-molybdène et platine-tungstène :

II.1.1 Élaboration des alliages :

Comme nous avons pu le constater dans le premier chapitre, l'utilisation du molybdène et du tungstène dans de nouveaux électrocatalyseurs à base de platine du type Platine-Métal de transition (Pt-M), qui sont peu sensibles à l'empoisonnement par le monoxyde de carbone, a fait l'objet d'un certain nombre d'études, notamment dans le cas du molybdène.

Pour Grgur et coll. [72], un alliage du type $\text{Pt}_{77}\text{Mo}_{23}$ apparaît comme un des plus actifs pour l'oxydation du mélange $\text{H}_2 + \text{CO}$. Ces auteurs [72], qui ont étudié différents alliages à base de platine et de molybdène, ont mis en évidence des propriétés intéressantes pour des matériaux présentant des rapports de composition 4 :1 et 3 :1. D'après le diagramme d'équilibre de phases du platine-molybdène (figure II.1.), un alliage $\text{Pt}_{75}\text{Mo}_{25}$ est thermodynamiquement réalisable [95]. Pour notre part, nous avons choisi d'élaborer un alliage du type $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}$ (limite basse du domaine de solution solide), dont les proportions en molybdène devraient permettre d'obtenir un matériau possédant une réactivité suffisante vis-à-vis de l'oxydation du monoxyde de carbone.

En revanche, dans le cas d'alliages bimétalliques (Pt-M) avec le tungstène comme élément d'addition, aucune étude électrochimique ne semble à ce jour avoir été entreprise pour de vrais alliages homogènes.

Götz et coll. [67] ont comparé différents « systèmes métalliques : PtRu, PtMo, PtW. Ces auteurs ont obtenu de relativement bonnes performances pour un matériau mixte de type $\text{Pt}_{50}\text{W}_{50}$. De même, des études sur des catalyseurs à base d'oxydes de tungstène présentent de bons résultats pour cette même composition (1 :1) [96]. D'un point de vue thermodynamique, peu d'informations sont disponibles (figure II.2.).

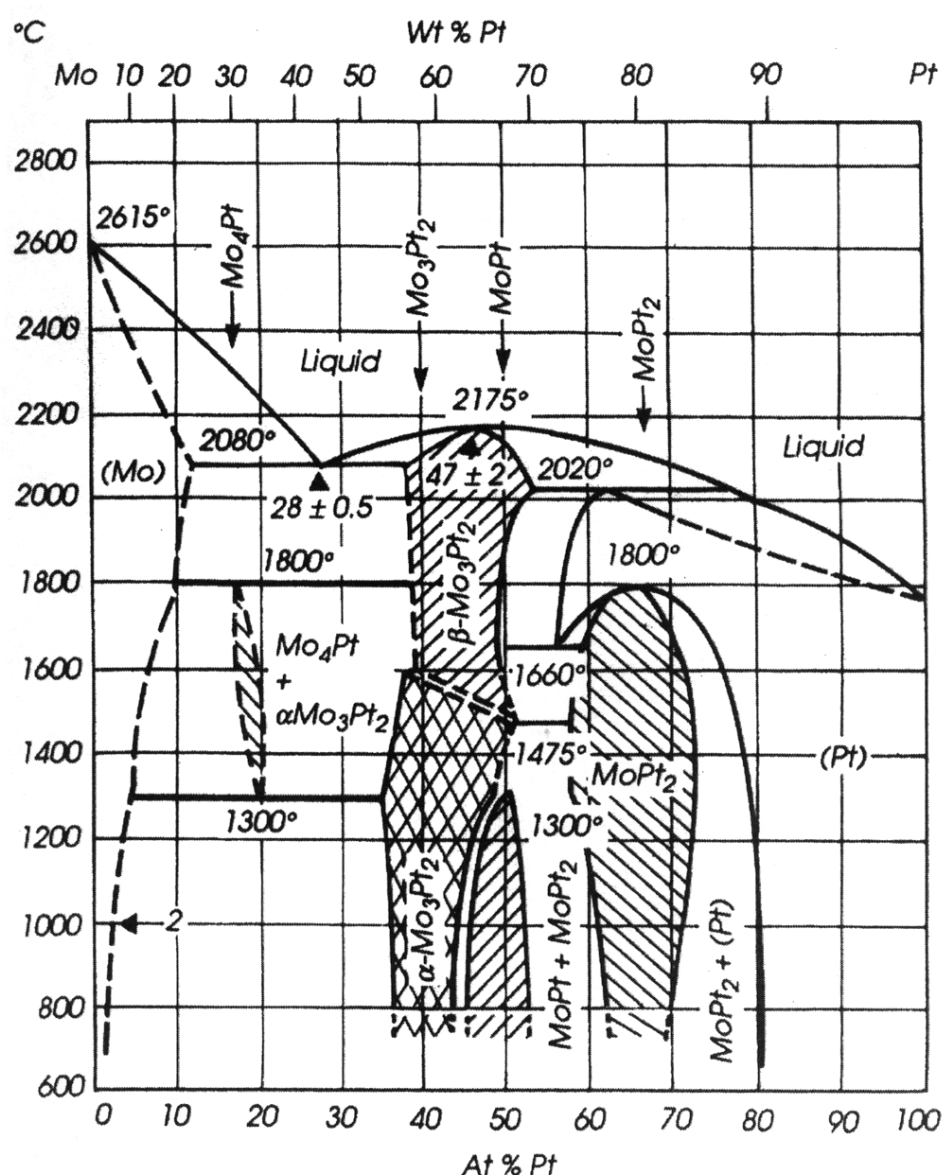


FIG. II.1: Diagramme de phase platine-molybdène

Les alliages Pt₅₀W₅₀ et Pt₆₇W₃₃ sont très difficiles à élaborer même s'ils sont répertoriés dans le « Handbook of Binary Phase Alloys » [97]. Pour notre part, nous avons choisi de tester un alliage Pt₈₀W₂₀ comme matériau d'anode. Un tel matériau devrait présenter une bonne réactivité vis-à-vis de l'oxydation du monoxyde de carbone et ainsi promouvoir l'oxydation de la molécule CO.

Notre démarche a donc été de réaliser des alliages platine-molybdène et platine-tungstène du type Pt₈₀M₂₀ de haute pureté, afin d'appréhender d'éventuels effets de structure électronique en électrocatalyse. Pour élaborer nos alliages, il est impératif d'utiliser des constituants de base très purs (métaux 4N+ de Johnson Matthey).

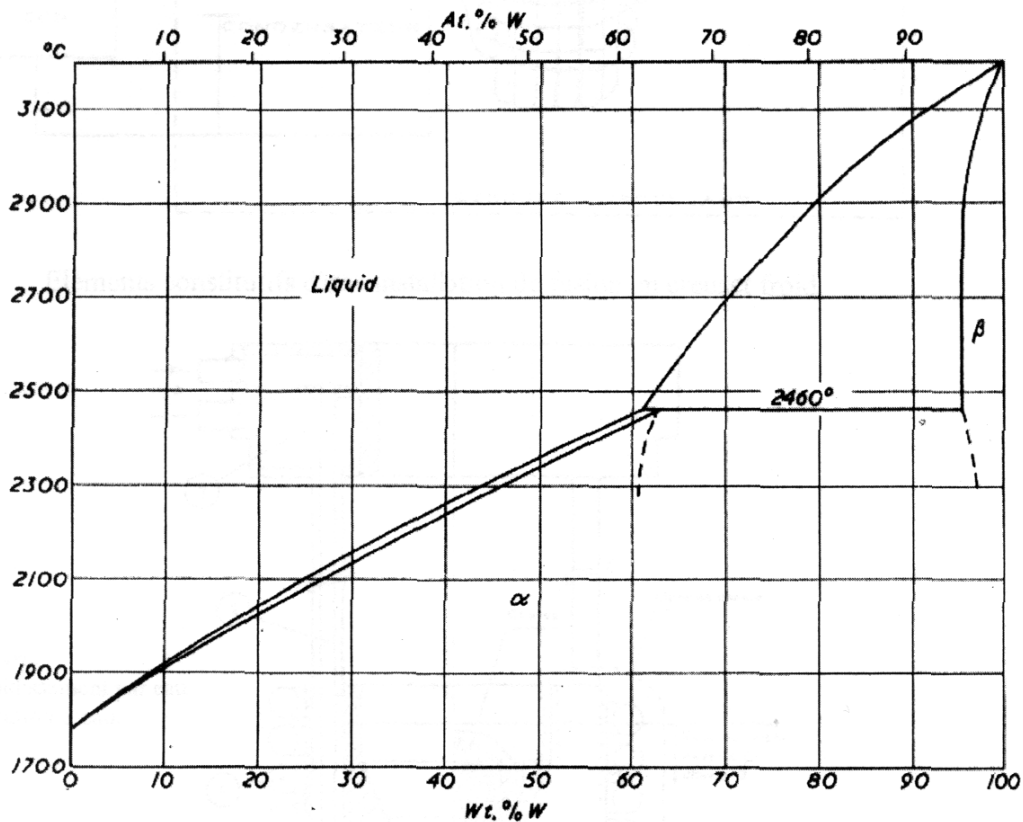
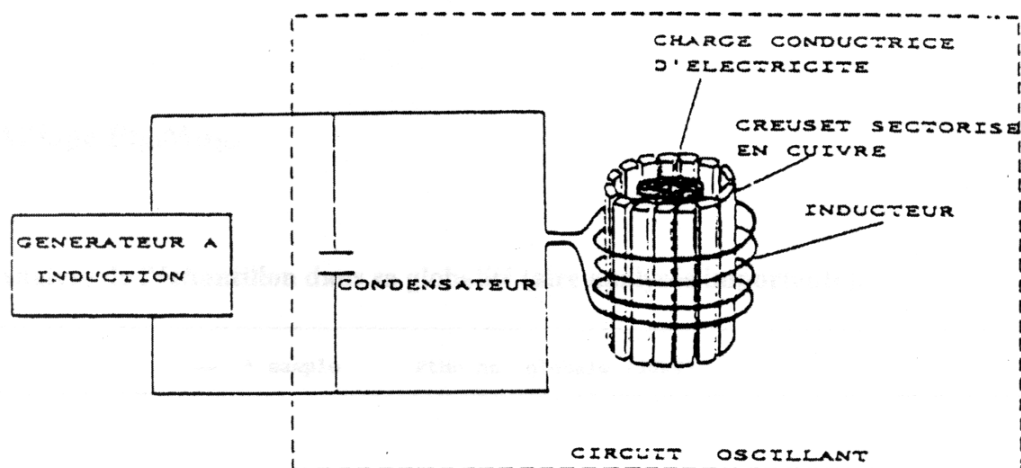


FIG. II.2: Diagramme de phase platine-tungstène

Les techniques d'élaborations d'alliages métalliques à haut point de fusion ($\theta_f > 2000^\circ\text{C}$), qui conservent la grande pureté des métaux de base, restent rares (four à image, four solaire, ...). Pour notre part, nous avons utilisé un dispositif de fusion par induction - lévitation en creuset froid (figure II.3).

Cette technique d'élaboration permet, grâce à la lévitation magnétique, d'éviter un contact entre les métaux en fusion et une quelconque surface support. De plus, la fusion peut s'effectuer sous atmosphère inerte ou contrôlée (atmosphère réductrice par exemple).

Dans la pratique, le mélange de métaux en fusion ($\theta_f \sim 2200^\circ\text{C}$) est maintenu en lévitation et homogénéisé, par brassage électromagnétique, pendant plusieurs heures. Précisons qu'il est nécessaire de surchauffer l'alliage en fusion avant la coulée en lingotière. À l'arrêt du courant haute fréquence, l'alliage liquide est précipité dans la lingotière de cuivre (puits thermique) afin d'obtenir des barreaux cylindriques. Ces alliages sont ensuite traités thermiquement en creuset froid (environ 1800°C pendant une dizaine d'heures)



Eléments constitutifs d'une installation de fusion en creuset froid.

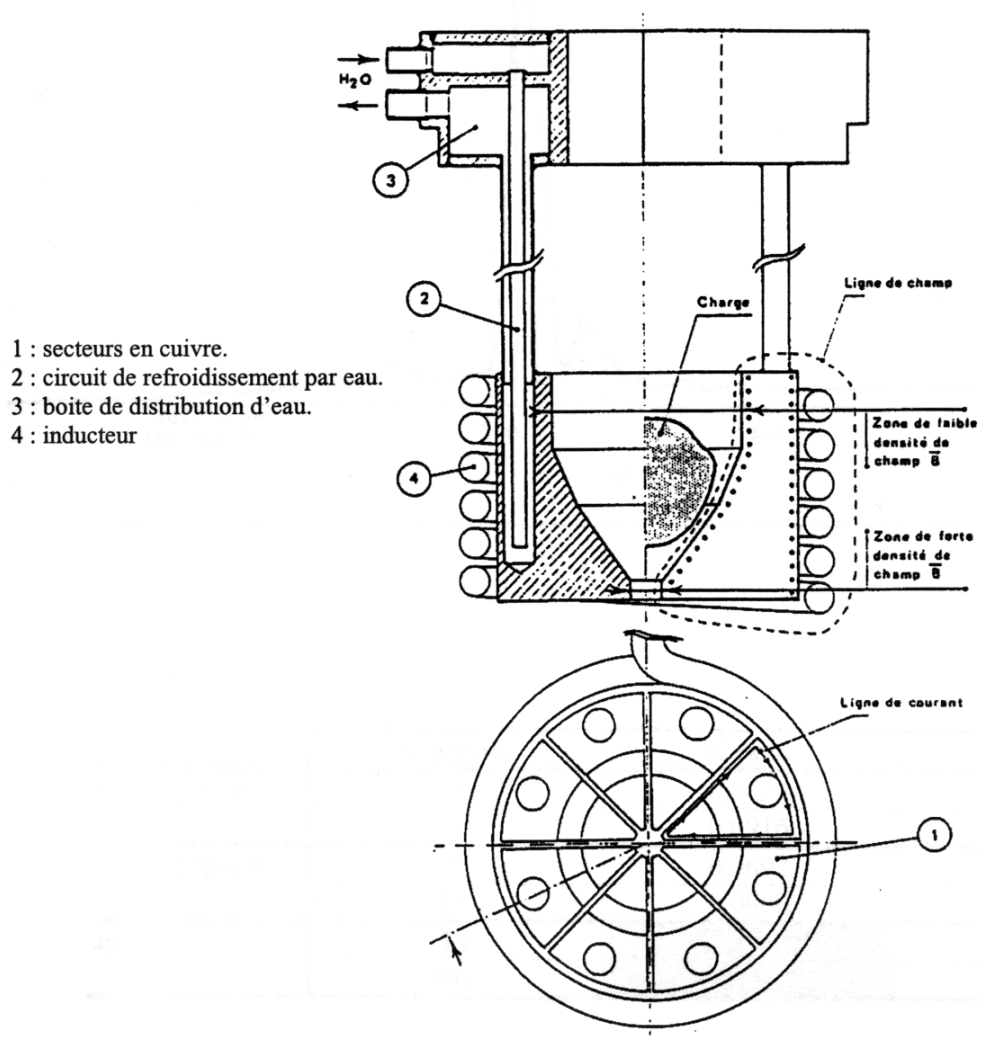


Schéma de principe.

FIG. II.3: Schéma de principe de la technique de fusion en creuset froid

sous atmosphère inerte (He N45 Air Liquide) de manière à réaliser une homogénéisation par hétérodiffusion en phase solide des deux constituants de l'alliage.

Le lingot d'alliage obtenu, $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}$ ou $\text{Pt}_{80}\text{W}_{20}$, est ensuite usiné par électroérosion de manière à réaliser une électrode adaptée à l'expérimentation électrochimique.

II.1.2 Caractérisation physique des alliages $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}$ et $\text{Pt}_{80}\text{W}_{20}$:

II.1.2.1 Microscopie électronique à balayage :

Les échantillons d'alliage issus de la fusion en creuset froid ont été découpés par électroérosion en cylindres de 5 millimètres de diamètre. Le polissage de la surface s'effectue à la pâte diamantée. Cette opération consiste à polir la surface avec des pâtes à grains de plus en plus fins (6 à 1 μm) de manière à obtenir un poli miroir (surface de qualité optique). Après polissage mécanique, les résidus de pâte diamantée et de diluants adsorbés sur l'électrode sont éliminés par traitements successifs à l'éthanol, puis à l'eau ultrapure dans une cuve à ultrasons. L'analyse des images à divers grossissements obtenues en électrons retrodiffusés en contraste de numéro atomique Z nous permet de visualiser d'éventuelles inhomogénéités (micro précipités, ségrégation marquée aux joints de grains ...) du matériau.

L'absence de contraste sera révélatrice de la bonne qualité de l'alliage. Dans un second temps, l'acquisition de spectres de fluorescence en microanalyse X va nous renseigner de manière semi quantitative sur la composition de notre échantillon.

a. Alliage $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}$:

Les images acquises en électrons retrodiffusés en contraste de Z vont faire ressortir les différences de numéro atomique des composants présents dans l'échantillon analysé. Dans le cas d'un alliage homogène, la surface ne présentera pas de différences de contraste notables.

L'image MEB de notre alliage $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}$ (figure II.4) révèle un enrichissement en platine au niveau des joints de grains ($Z_{\text{Pt}} = 78$ et $Z_{\text{Mo}} = 42$). Un tel enrichissement en platine au niveau des joints comme à la surface de l'échantillon est un phénomène observé par Ross et coll. [98] qui l'ont constaté après recuit de leurs échantillons de

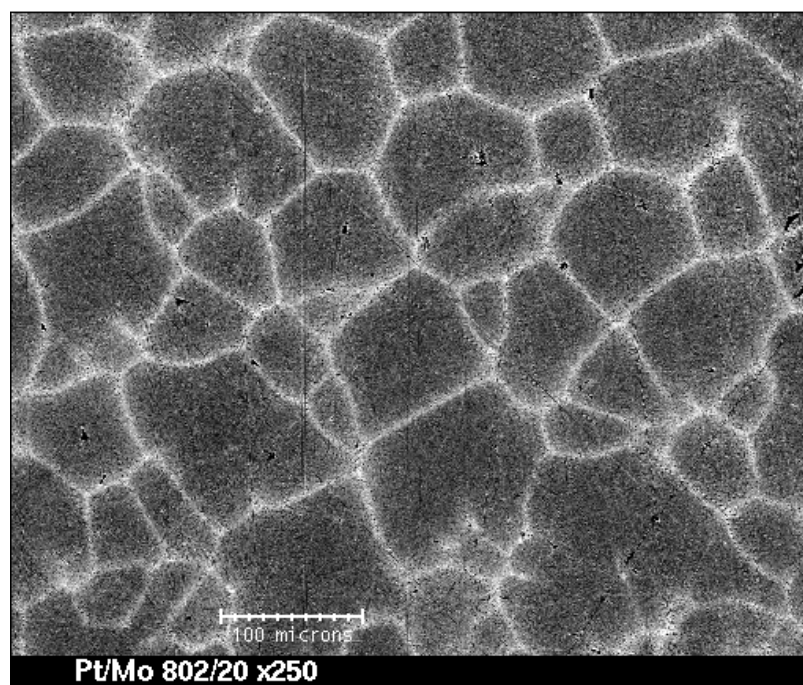


FIG. II.4: Image MEB en électrons retrodiffusés de l'alliage $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}$

platine-molybdène massif. Ce phénomène de ségrégation marquée est confirmé par une étude thermodynamique [99].

L'enrichissement en platine aux joints de grains concerne une couche relativement épaisse, de l'ordre du micron, ce qui ne nous permet pas de l'attribuer de façon catégorique à une ségrégation typique d'un des constituants de l'alliage, à savoir le platine. Toutefois cet enrichissement tant sur les surfaces internes (joints de grains) qu'en extrême surface pourrait être induit par le protocole d'élaboration (recuit d'homogénéisation insuffisamment long). Une étude plus poussée sur la genèse du matériau serait, dans ce cas, nécessaire.

L'interaction du faisceau d'électrons avec la matière condensée de l'échantillon produit une émission de rayons X (fluorescence), caractéristique des éléments constituant le matériau. La spectroscopie des rayons X en dispersion d'énergie (Energy Dispersive Spectroscopy : EDS) permet une analyse de cette émission, chaque élément chimique présent dans le volume sondé peut alors être quantifié (analyse semi-quantitative) [100]. L'étude en microanalyse X nous a permis de déterminer semi-quantitativement la composition de cet alliage $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}$ (analyse sur un micron cube). Nous avons vérifié à la fois la composition au cœur des grains (analyse ponctuelle) comme sur une zone constituée

d'un nombre important de grains (analyse globale).

	Élément	At%
Analyse de l'échantillon dans sa globalité	Pt	79,35
	Mo	20,65
Analyse au coeur des grains	Pt	78,07
	Mo	20,20

TAB. II.1: Microanalyse X - Pt₈₀Mo₂₀

L'analyse de l'échantillon dans sa globalité nous indique donc que nous avons bien affaire à un alliage du type Pt₈₀Mo₂₀ (tableau II.1). L'analyse au cœur des grains nous permet de mettre en évidence que la composition dans ces zones restreintes varie très peu au regard de la totalité de l'échantillon. Nous en concluons que le phénomène d'enrichissement aux joints de grains est peu marqué et nous l'avons donc négligé. Ainsi nous postulons que notre alliage est homogène en première approche et convient pour l'étude électrochimique.

b. Alliage Pt₈₀W₂₀ :

Contrairement à l'alliage platine-molybdène, notre alliage platine-tungstène ne présente pas d'enrichissement en platine au niveau des joints de grains et l'image en électrons retrodiffusés (contraste de Z) (figure II.5) de la surface de cet alliage révèle une bonne homogénéité du matériau. Nous pouvons cependant observer la présence d'une structure dendritique résiduelle qui s'est développée au cours de la solidification, mais qui s'est atténuée par hétérodiffusion en phase solide lors du traitement de maintien en température.

Il est à noter que cette homogénéité de composition est remarquable si l'on considère les difficultés rencontrées lors de l'élaboration de l'alliage (point de fusion de tungstène 3410°C). L'étude en microanalyse X nous permet d'établir pour cet alliage une composition atomique de 80 % en platine et 20 % en tungstène.

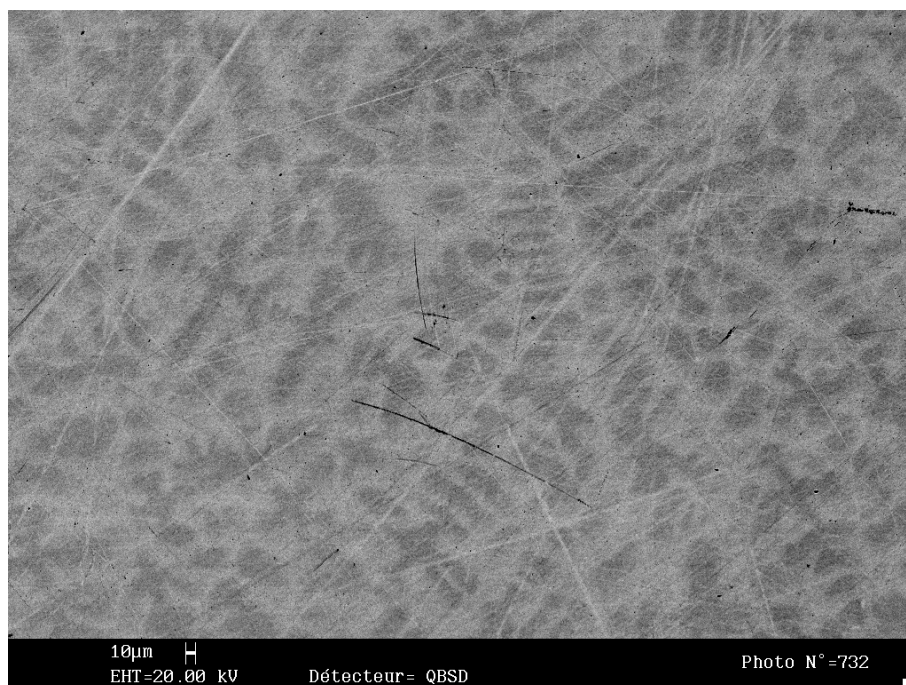


FIG. II.5: Image MEB en électrons retrodiffusés de l'alliage Pt₈₀W₂₀

II.1.2.2 Diffraction des rayons X :

Nous avons réalisé des diagrammes de diffraction des rayons X sur les alliages Pt₈₀Mo₂₀ (figure II.6) et Pt₈₀W₂₀ (figure II.7). Nous avons ainsi pu les comparer au diagramme de diffraction du platine massif.

Pour l'alliage platine-molybdène ainsi que pour l'alliage platine-tungstène, la structure cristallographique est très proche de celle du platine pur, ce qui milite pour la présence d'une solution solide de substitution du molybdène comme du tungstène dans le platine. En effet les diffractogrammes ne révèlent aucune présence de composés définis.

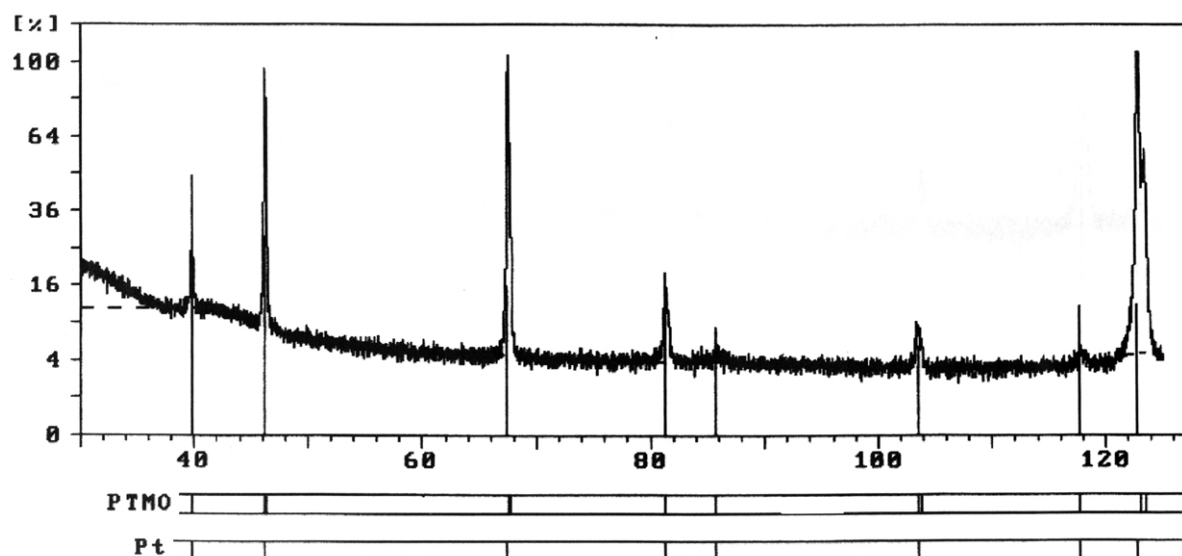


FIG. II.6: Diagramme de diffraction X de l'alliage $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}$

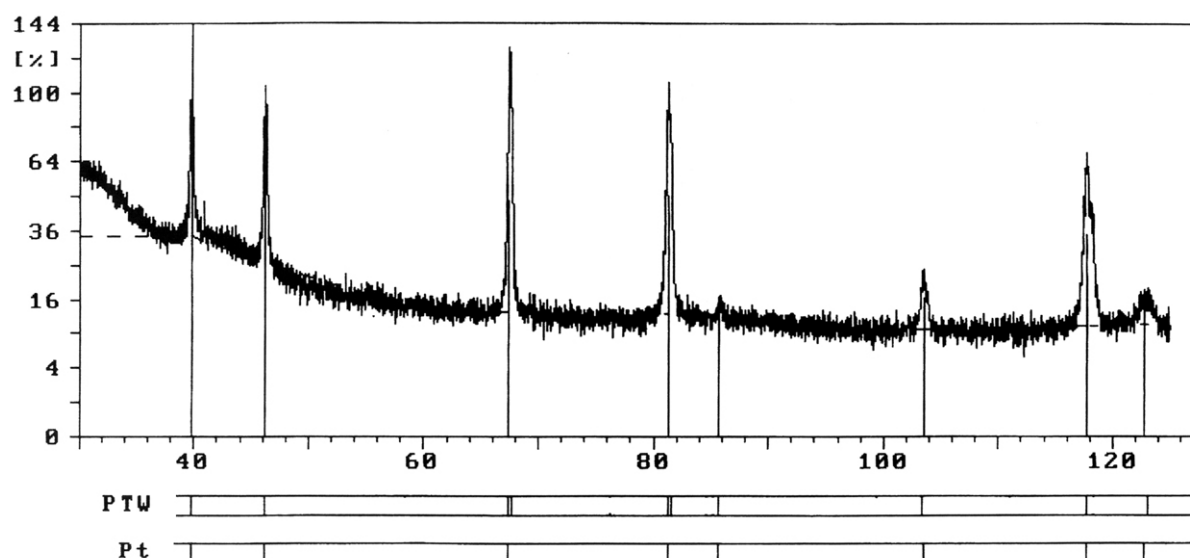


FIG. II.7: Diagramme de diffraction X de l'alliage $\text{Pt}_{80}\text{W}_{20}$

II.1.3 Étude électrochimique :

II.1.3.1 Introduction :

Les tests en voltampérométrie cyclique de nos alliages $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}$ et $\text{Pt}_{80}\text{W}_{20}$ sont réalisés dans une cellule électrochimique classique à quatre électrodes (Annexe I). L'électrode de travail est constituée d'un cylindre d'alliage de diamètre 5 mm isolé par un manchon

PTFE ou Kel-F, afin de définir précisément la surface de travail. Cette électrode s'adapte sur la tête d'une électrode tournante de type Tacussel. La contre électrode est constituée d'une grille de platine de surface géométrique égale à 1 cm^2 . L'électrode auxiliaire, une sphère de platine permet d'introduire l'électrode de travail à un potentiel contrôlé. Enfin l'électrode de référence, une électrode au Calomel saturé, installée dans un compartiment annexe, est reliée au compartiment principal par un pont contenant l'électrolyte terminé par un capillaire de Luggin.

Les phénomènes analysés, comme l'adsorption d'hydrogène, sont extrêmement sensibles à toute forme de contamination. La présence de molécules organiques au niveau de l'interface gêne la mise en évidence des phénomènes que nous souhaitons observer. Les cellules et leurs annexes sont traitées au mélange sulfochromique, afin d'éliminer toutes traces de composés organiques. Ce mélange d'oxyde de chrome (CrO_3) à la limite de la saturation et d'acide sulfurique permet de nettoyer très efficacement la verrerie en oxydant les traces de polluants organiques. Avant chaque manipulation, les traces d'acides sulfochromique sont éliminées par de multiples rinçages à l'eau ultra pure (chaîne Millipore d'eau ultra pure possédant une résistivité de $18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$).

Des traces de sel de chrome présentes en solution pendant les expériences d'électrochimie seraient révélées en voltampérométrie par un pic d'oxydation situé à 750 mV/ESH . La présence de ce pic serait, bien entendu, un indicateur d'un rinçage insuffisant de la verrerie.

Les produits chimiques utilisés (H_2SO_4 , HClO_4) sont des produits suprapur (Merck) et la chaîne de production d'eau ultrapure Millipore est composée d'un ensemble Elix + MilliQ Gradient avec analyse en continu du taux de COT (composés organiques totaux). La résistivité de l'eau au point de soutirage est de $18,2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$. Pour effectuer les caractérisations électrochimiques, nous utilisons un potentiostat numérique Princeton Applied Research PAR 273A couplé à un ordinateur.

La particularité d'un potentiostat numérique réside dans la façon dont il applique le potentiel. En effet, la rampe de potentiel normalement appliquée par un potentiostat analogique est approximée par une succession de marches de potentiel (figure II.8).

Le logiciel permettant le pilotage du potentiostat propose plusieurs modes d'échantillonnage de la réponse électrochimique (ici un courant). Le mode 4/4 est bien adapté à des réactions rapides comme la réaction d'adsorption-désorption de l'hydrogène. Dans ce

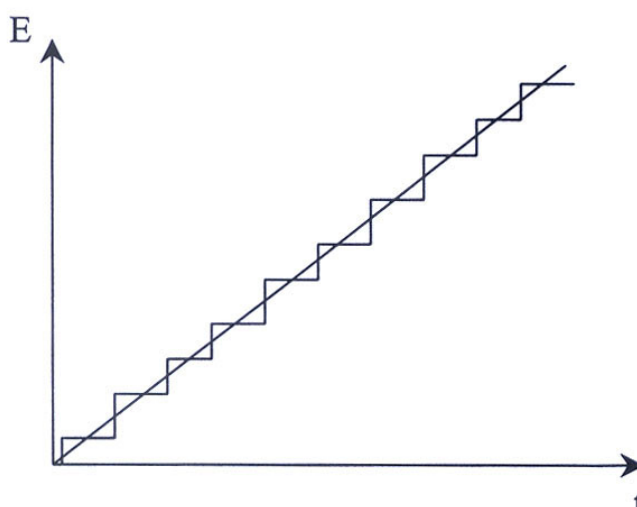


FIG. II.8: Approximation de la rampe de potentiel par une suite de marches de potentiel

mode, la réponse électrochimique est mesurée au premier quart de la marche de potentiel (figure II.9). La hauteur de la marche dépend de l'incrément de potentiel choisi par l'opérateur.

Le mode Ramp, qui lui effectue la mesure à la fin de la marche de potentiel (4/4), a été choisi pour plus de polyvalence ; en effet, dans notre cas la présence de systèmes à cinétiques différentes (figure II.9), impose le mode Ramp qui permet de maximiser le nombre de points acquis en diminuant l'incrément en potentiel de chaque marche jusqu'à 0,25 mV, valeur qui est la résolution optimale donnée par les convertisseurs du potentiostat.

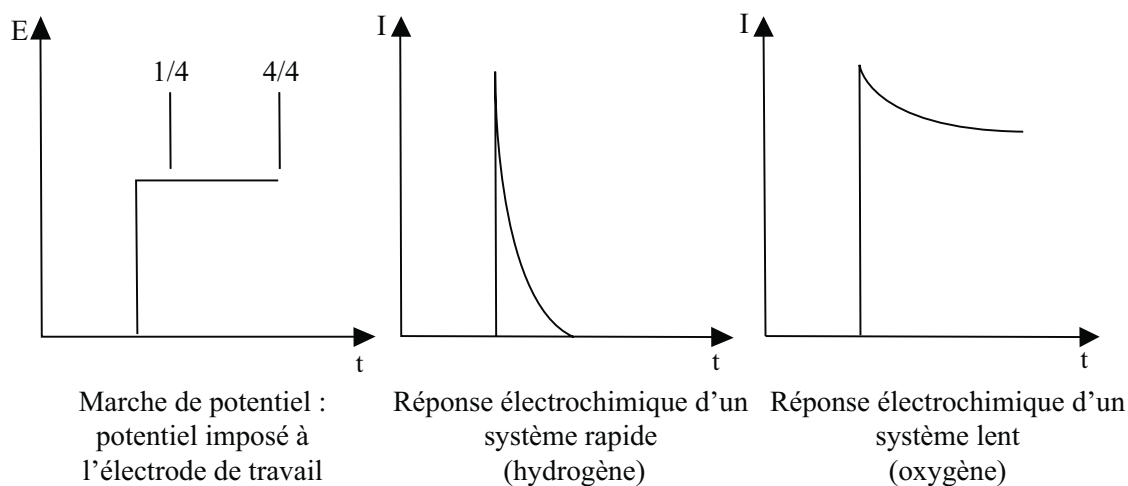


FIG. II.9: Réponse en courant d'un système rapide et d'un système lent

II.1.3.2 Étude des alliages par voltampérométrie cyclique :

L'étude électrochimique a consisté à analyser la réponse voltampérométrique des alliages platine-tungstène et platine-molybdène en milieu acide et à la comparer à celle du platine massif dans le même milieu.

Les expériences sont réalisées dans une solution H_2SO_4 à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ($\text{pH} = 0,3$) ou 1 mol.L^{-1} ($\text{pH} = 0$) (Acide Sulfurique Suprapur Merck) sous atmosphère inerte (argon N55 Air Liquide).

Le potentiel de départ est fixé à 500 mV/ESH dans la zone de double couche du platine. Le balayage s'effectue vers les potentiels décroissants jusqu'à 50 mV/ESH et se poursuit vers les potentiels croissants jusqu'au potentiel de la borne supérieure fixé à 1450 mV/ESH . En second lieu, des expériences d'adsorption et d'oxydation du monoxyde de carbone adsorbé ont permis d'évaluer la capacité de ces deux alliages à oxyder la molécule de CO. Ces résultats ont pu être comparés à ceux qui ont été obtenus pour le platine pur.

Pour réaliser ces tests d'oxydation du monoxyde de carbone sur nos alliages, nous fixons le potentiel de l'électrode à 65 mV/ESH et nous déclenchons un barbotage de CO pur directement dans l'électrolyte pendant 3 minutes. Au bout de ces 3 minutes, la solution est purgée (élimination du résiduel de CO dissous dans l'électrolyte) par barbotage d'argon pendant 15 minutes, le potentiel étant maintenu à 65 mV/ESH . Cette première phase permet l'adsorption du monoxyde de carbone à la surface de l'alliage. Le potentiel imposé est situé dans la zone d'adsorption de l'hydrogène sur le platine (zone des UPD - Under Potential Deposition) situé avant le dégagement du dihydrogène, zone de potentiel dans laquelle le carburant et la molécule poison entrent en compétition.

Cette étape franchie, nous déclenchons le balayage en potentiel en partant du potentiel imposé, 65 mV/ESH , et en allant vers les potentiels plus élevés jusqu'à la borne haute de 1450 mV/ESH . Dans notre protocole, seulement deux cycles voltampérométriques sont nécessaires pour rendre compte de l'oxydation totale du monoxyde de carbone adsorbé. Ce protocole minimise une éventuelle évolution de la surface de l'électrode (déplacement possible d'atomes par oxydation, puis réduction des constituants de l'alliage).

a. Alliage $\text{Pt}_{80}\text{W}_{20}$:*i. Voltampérométrie cyclique en milieu acide sous atmosphère inerte :*

Cette étude en voltampérométrie cyclique nous permet de révéler le comportement de l'alliage $\text{Pt}_{80}\text{W}_{20}$ en milieu acide et dans la fenêtre de potentiel considérée. La réponse électrochimique de l'alliage $\text{Pt}_{80}\text{W}_{20}$ (figure II.10) est dans ses grandes lignes proche de celle du platine pur (figure II.11), ce qui n'est pas surprenant pour un alliage constitué majoritairement de cet élément.

Toutefois, nous pouvons constater que les pics d'adsorption de l'hydrogène (UPD) sur le platine allié sont beaucoup moins marqués que sur le platine pur.

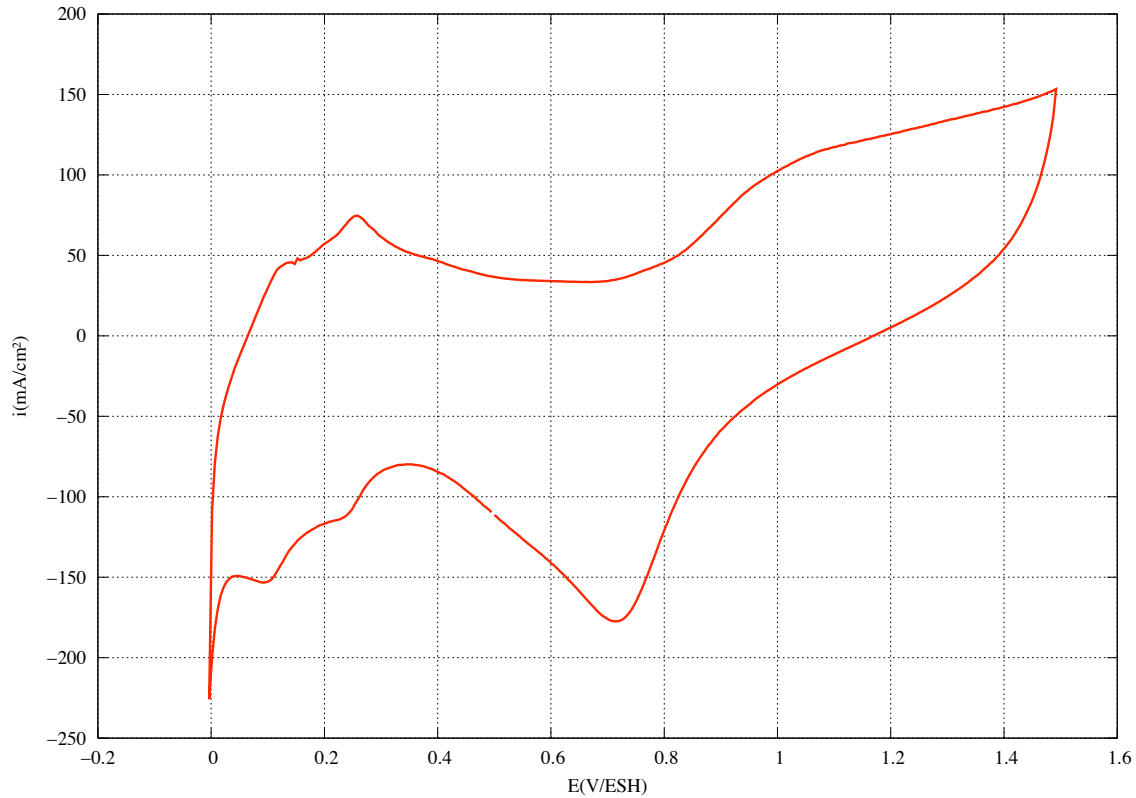


FIG. II.10: $\text{Pt}_{80}\text{W}_{20}$: Voltampérométrie cyclique effectuée à 50 mV/s dans H_2SO_4 1 M à 25°C. Potentiel de départ : 500 mV/ESH, balayage vers la borne inférieure de 0 mV/ESH

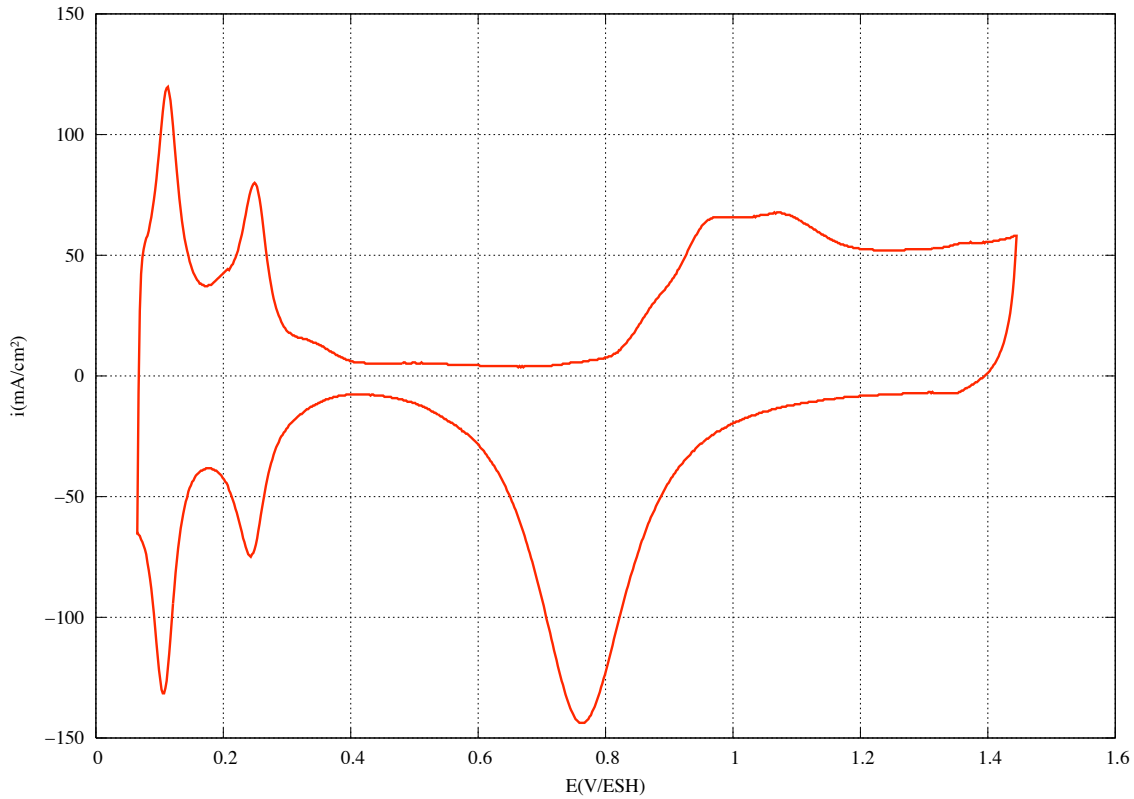


FIG. II.11: Platine pur : Voltampérométrie cyclique effectuée à 50mV/s dans H_2SO_4 1 M à 25°C. Potentiel de départ : 500 mV/ESH, balayage vers la borne inférieure de 50 mV/ESH

ii. Adsorption / Oxydation du monoxyde de carbone :

L'adsorption de monoxyde de carbone, puis son oxydation par cyclage laissent apparaître plusieurs zones d'oxydation du CO sur l'alliage $\text{Pt}_{80}\text{W}_{20}$ (figure II.12). Nous identifions une première zone située entre 350 et 700 mV/ESH qui semble correspondre à un premier plateau d'oxydation du monoxyde de carbone.

L'ensemble des tests d'adsorption - oxydation du monoxyde de carbone réalisés sur cet alliage nous incite à rester prudent quant au fait que la première zone de potentiel corresponde réellement à un plateau d'oxydation du CO. En effet, ce plateau n'est pas toujours présent, il est plus ou moins marqué selon les expériences, ce qui pourrait s'expliquer par une variation de l'état de surface de l'électrode (effet du polissage par exemple). De plus, il existerait également sur le platine pur un domaine de préoxydation du monoxyde de carbone. Ce plateau d'oxydation révélé par Markovic et coll. [30] débiterait également vers 350 mV/ESH. La seconde zone de potentiel, entre 700 et 900 mV/ESH semble cor-

respondre à un second plateau d'oxydation du CO. C'est dans celle-ci que se situe la plus grande quantité de charges. Enfin, le troisième domaine de potentiel est constitué par le pic fin d'oxydation du CO situé à 930 mV/ESH. En comparant le premier et le second cycle, nous pouvons constater que tout le monoxyde de carbone précédemment adsorbé a bien été oxydé.

Si nous analysons l'évolution des voltampérogrammes sur les deux premiers balayages nous constatons que dans le domaine de potentiel compris entre 700 et 900 mV/ESH nous avons une oxydation effective du monoxyde de carbone. Cette oxydation qui ne débute que vers 930 mV/ESH pour le platine pur (figure II.13). Notons que le pic fin d'oxydation du CO à 930 mV/ESH est tout à fait similaire à celui obtenu sur le platine pur. L'ajout de l'élément tungstène a donc un effet bénéfique sur l'électro-oxydation du monoxyde de carbone.

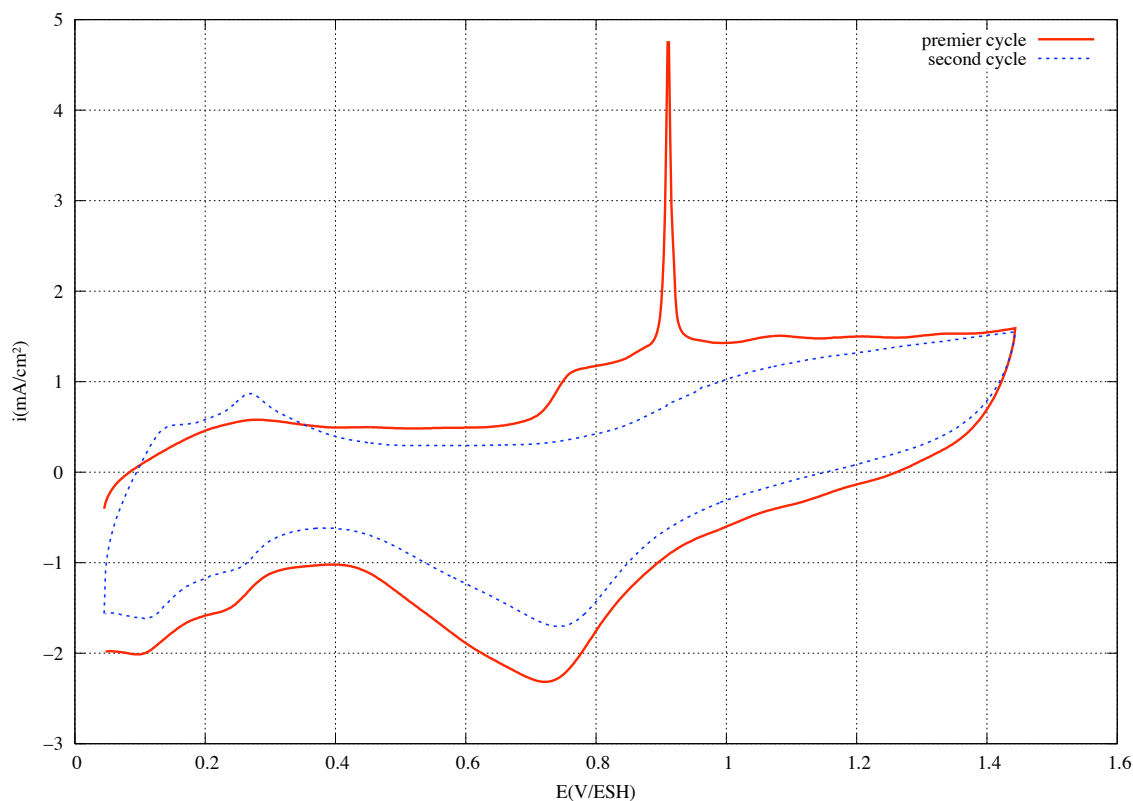


FIG. II.12: $\text{Pt}_{80}\text{W}_{20}$: Oxydation de CO adsorbé, voltampérométrie cyclique à 50 mV/s dans H_2SO_4 1 M à 25°C. Potentiel de départ : 65 mV/ESH, balayage vers la borne supérieure de 1450 mV/ESH

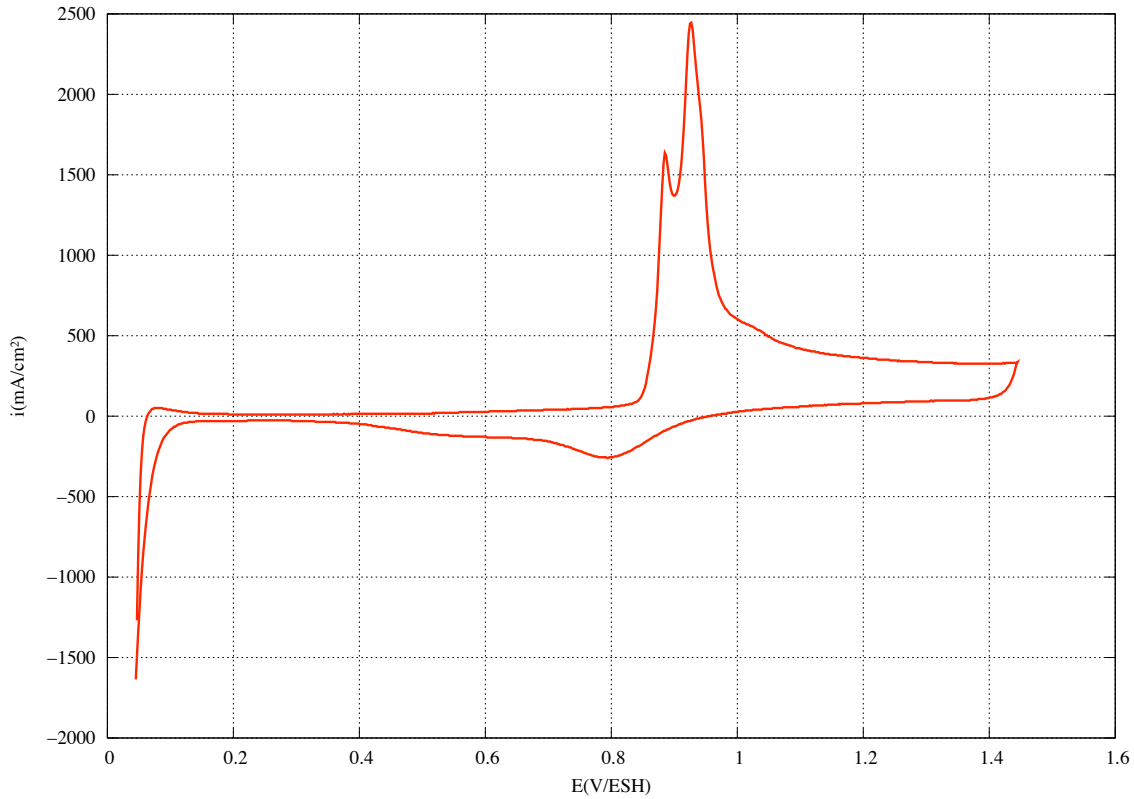


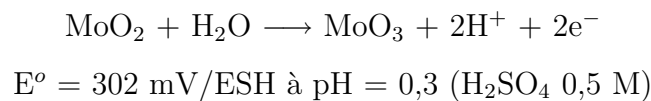
FIG. II.13: Platine pur : Oxydation de CO adsorbé, voltampérométrie cyclique à 50 mV/s dans H_2SO_4 1 M à 25°C, premier cycle. Potentiel de départ : 65 mV/ESH, balayage vers la borne supérieure de 1450 mV/ESH

b. Alliage $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}$:

i. Voltampérométrie cyclique en milieu acide sous atmosphère inerte :

L'alliage $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}$ présente, en voltampérométrie cyclique (figure II.14), les caractéristiques principales de la réponse électrochimique du platine pur (figure II.15) mais nous remarquons que la zone des UPD de l'hydrogène sur le platine allié ($\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}$) exhibe des pics mieux définis que dans le cas de l'alliage du $\text{Pt}_{80}\text{W}_{20}$.

Sur le voltampéromgramme (figure II.14 et figure II.17), nous remarquons vers 400 mV/ESH, la présence d'un pic d'oxydation. Celui-ci a été mis en évidence dans de nombreuses études sur des matériaux d'anodes à base de platine et de molybdène [72, 75, 76]. D'après le diagramme de Pourbaix du molybdène (figure II.16), il pourrait s'agir du couple $\text{MoO}_2 / \text{MoO}_3$ (figure II.17).



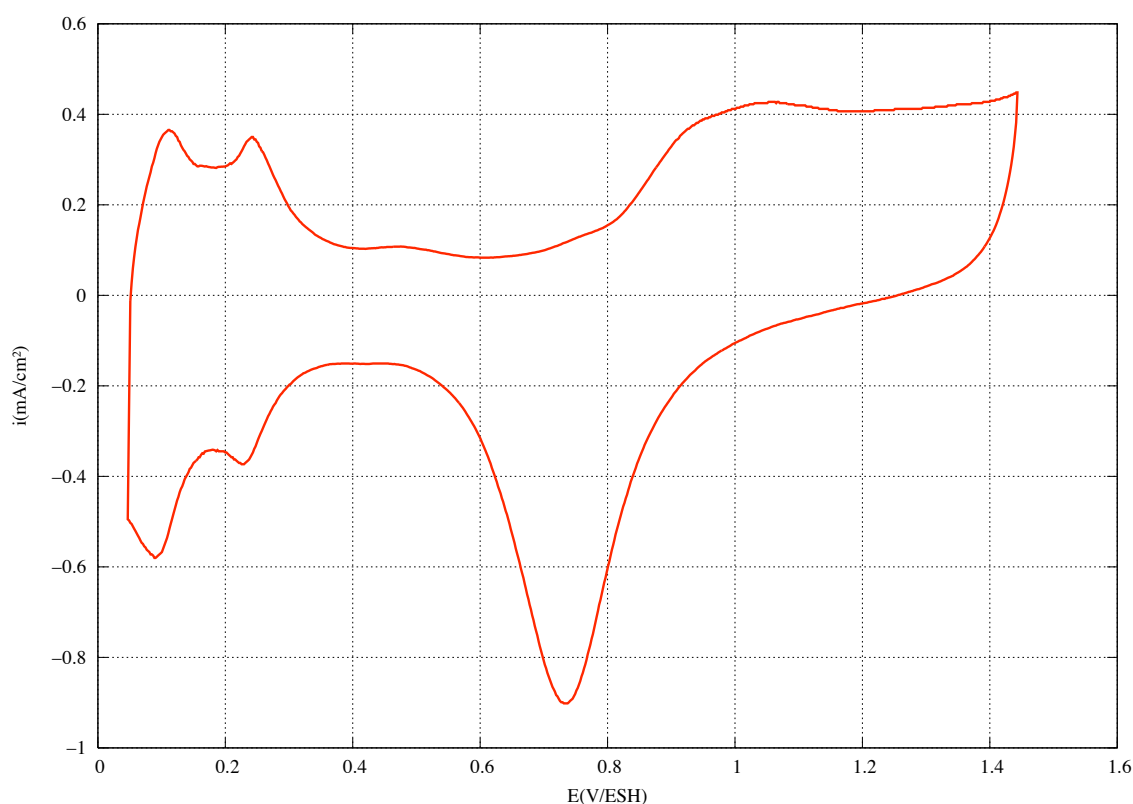


FIG. II.14: $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}$: Voltampérométrie cyclique effectuée à 50 mV/s dans H_2SO_4 0,5 M à 25°C. Potentiel de départ : 500 mV/ESH, balayage vers la borne inférieure de 50 mV/ESH

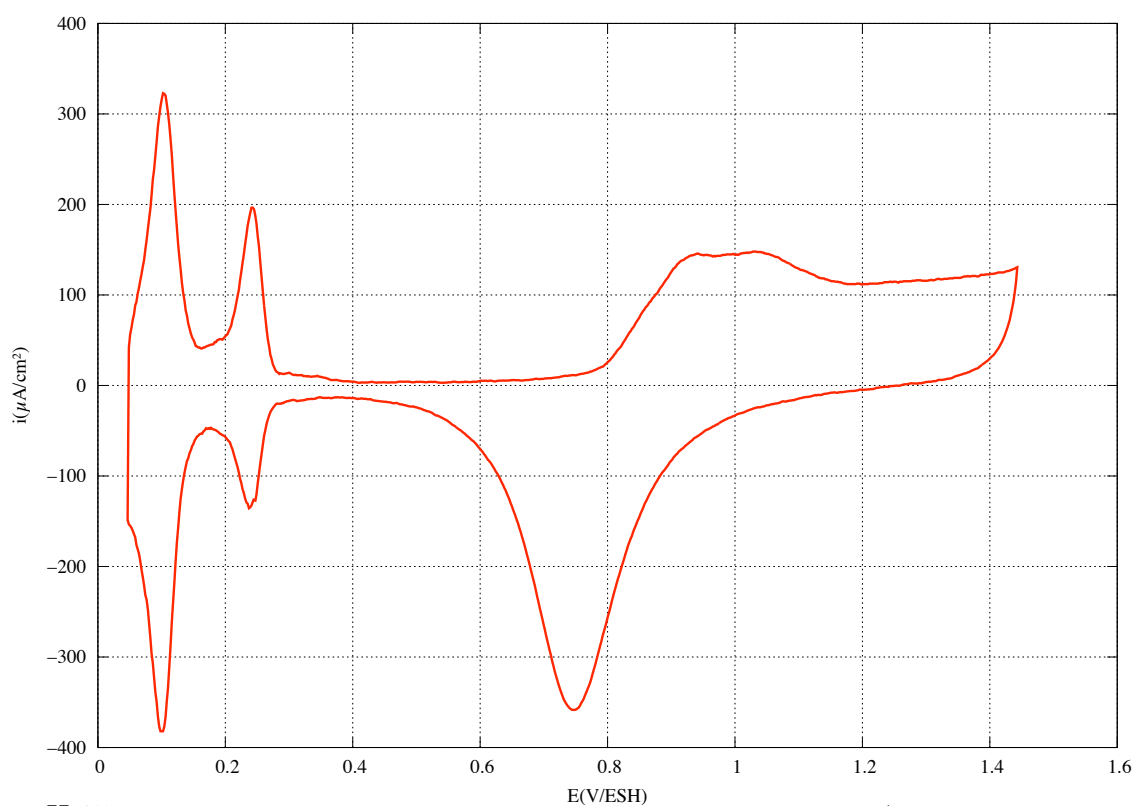


FIG. II.15: Platine pur : Voltampérométrie cyclique effectuée à 50mV/s dans H_2SO_4 0,5 M à 25°C. Potentiel de départ : 500 mV/ESH, balayage vers la borne inférieure de 50 mV/ESH

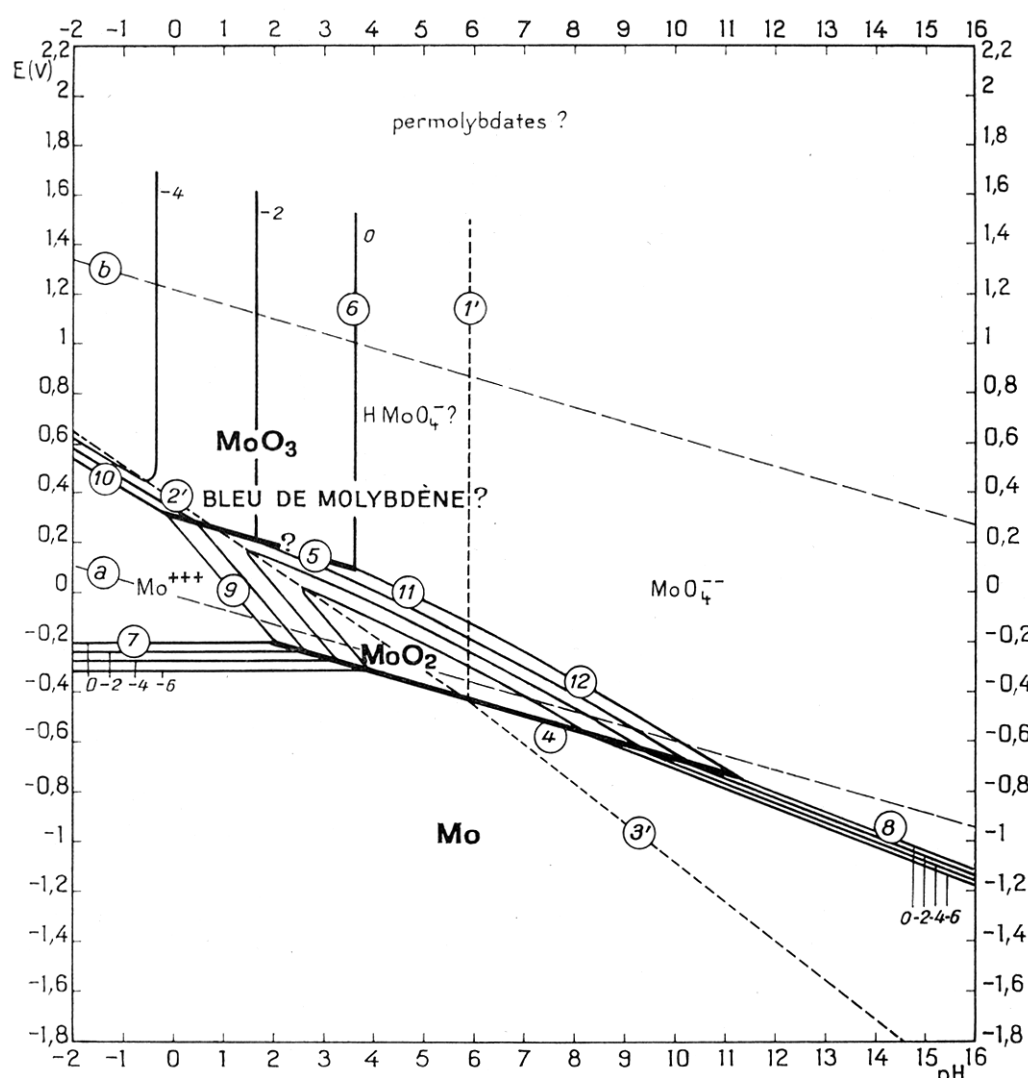


FIG. II.16: Diagramme potentiel - pH du molybdène

En milieu acide, l'oxyde de molybdène MoO₃ sur le molybdène pur n'est pas stable [101]. Pour Ioroi et coll. [81], la stabilité du molybdène reste un problème. Nous avons cyclé notre électrode entre 50 et 1450 mV/ESH à une vitesse de balayage de 200 mV/s pendant 400 cycles. Le dosage par spectrométrie de masse quadripolaire à source plasma (ICP-MS) du molybdène dans l'électrolyte n'a révélé que des traces de cet élément (1,5 ppb), ce qui indique que l'alliage est peu corrodé dans la gamme de potentiel où nous l'avons étudié. La dissolution de ce matériau au potentiel de fonctionnement de l'anode d'une PEMFC sera donc négligeable. D'après Grgur et coll. [98], l'élément molybdène semble être stabilisé par effet d'alliage.

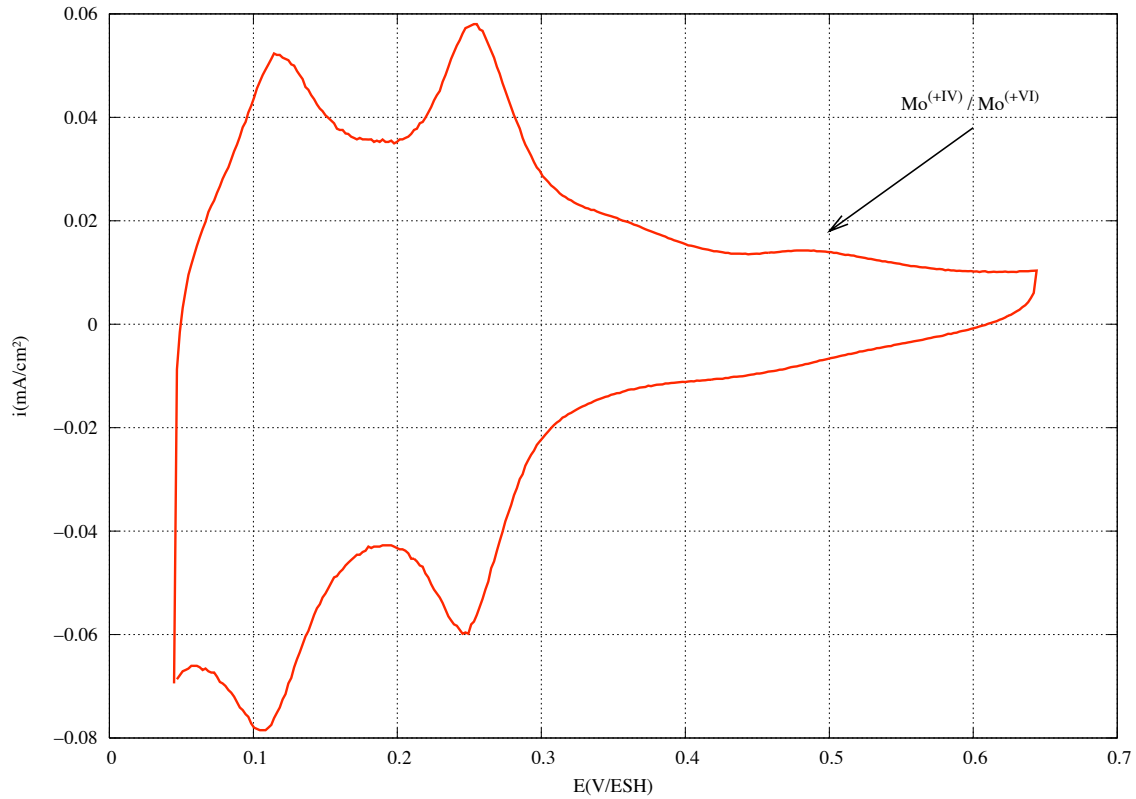


FIG. II.17: $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}$: Voltampérométrie cyclique dans la zone d'UPD de l'hydrogène, 10 mV/s dans H_2SO_4 0,5 M à 25°C. Potentiel de départ : 500 mV/ESH, balayage vers la borne inférieure de 50 mV/ESH

ii. Adsorption / Oxydation du monoxyde de carbone :

L'oxydation d'une monocouche de monoxyde de carbone adsorbée à la surface de l'alliage platine-molybdène fait apparaître deux pics d'oxydation. Le premier pic, situé vers 725 mV/ESH et le second pic situé à 800 mV/ESH (figure II.18).

Ces deux pics sont les seuls signes d'une oxydation du monoxyde de carbone. Ils peuvent cependant être comparés aux pics d'oxydation de CO sur le platine bien qu'étant décalés de presque 200 mV vers les potentiels négatifs. Un tel décalage en potentiel s'il peut être une conséquence de l'effet d'alliage constitue une amélioration intéressante de la réactivité du matériau vis-à-vis de l'oxydation du monoxyde de carbone par comparaison au platine pur. Nous pouvons en outre remarquer, dès le premier cycle de balayage après l'oxydation du monoxyde de carbone, une présence faible de la zone UPD de l'hydrogène. Cela peut indiquer que la surface n'a pas été entièrement recouverte par CO. Cependant, dans la fenêtre de potentiels considérée, Grgur et coll. [72] observent des pics d'oxydation sur le molybdène pur. Ces pics, qu'ils attribuent à un transfert redox de protons de l'état

$\text{Mo}^{(+IV)}$ probablement sous la forme d'un oxy-hydroxyde Mo-O(OH)_2 , peuvent contribuer pour une part aux pics d'oxydation que nous observons.

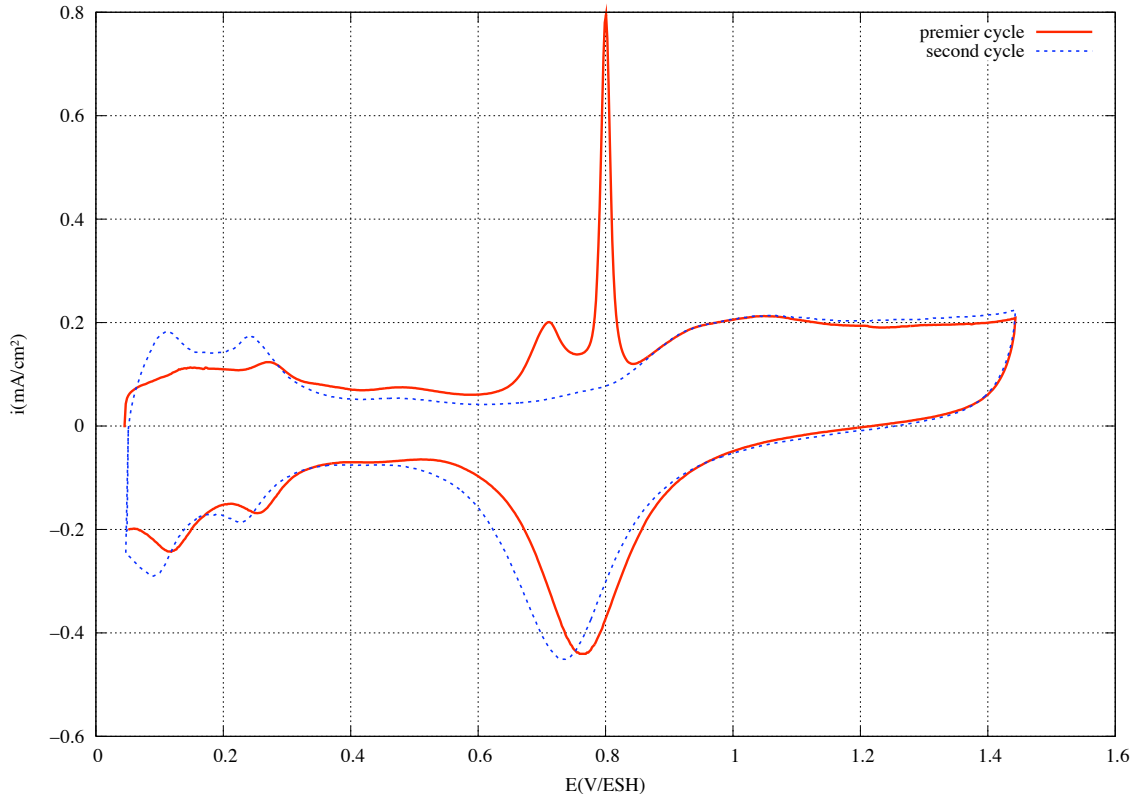


FIG. II.18: $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}$: Oxydation de CO adsorbé, voltampérométrie cyclique à 50 mV/s dans H_2SO_4 0,5 M à 25°C. Potentiel de départ : 65 mV/ESH, balayage vers la borne supérieure de 1450 mV/ESH

II.1.3.3 Étude potentiostatique :

Si la voltampérométrie cyclique nous permet de définir à partir de quel potentiel l'oxydation du monoxyde de carbone va débuter sur un matériau d'électrode, la chronoampérométrie autorise des tests du matériau d'anode dans des conditions proches de celles d'une pile en fonctionnement. Cette caractérisation électrochimique permet ainsi de déterminer la capacité des alliages à oxyder le dihydrogène en présence de monoxyde de carbone et ainsi de tester leur réelle tolérance au CO.

Ces expériences de chronoampérométrie effectuées sur électrode tournante se déroulent à un potentiel fixé à 85 mV/ESH, c'est-à-dire dans la zone de fonctionnement d'une anode de PEMFC. La première étape expérimentale consiste à mesurer le courant d'oxydation du dihydrogène sur l'alliage en présence de carburant très pur. Cette mesure du

courant nous sert de référence avant l'introduction du monoxyde de carbone en solution. Lors de la seconde phase expérimentale, l'alliage est placé au même potentiel mais avec un mélange de dihydrogène et de CO (90 ou 220 ppm), nous pouvons, dès lors, suivre son comportement en analysant la façon dont évolue le courant d'oxydation du dihydrogène en fonction du temps (tableau II.2).

	Étape 1	Étape 2	Étape 3
Potentiel imposé	85 mv/ESH	85 mv/ESH	85 mv/ESH
Mélange gazeux en barbotage dans l'électrolyte	H ₂ pur	H ₂ + 90 ou 220 ppm de CO	H ₂ pur

TAB. II.2: Mélange gazeux utilisé pendant une chronoampérométrie

En fin d'expérience, nous arrêtons l'introduction de CO dans la solution. Bien que cette solution mette un certain temps à se purger des molécules poison, ce protocole permet d'obtenir une indication sur la capacité du matériau à libérer les sites de platine précédemment bloqués par l'adsorption de CO lors de l'étape de contamination forcée (étape 2).

a. Alliage Pt₈₀W₂₀ :

La première étape qui consiste à suivre le courant d'oxydation du dihydrogène sur l'alliage Pt₈₀W₂₀ permet de déterminer le courant maximal d'oxydation. En effet, ce courant est obtenu pour un système exempt de traces de monoxyde de carbone. La vitesse de rotation de l'électrode varie entre 1500 et 2500 trs/mn de façon à obtenir un palier d'oxydation du dihydrogène. Afin de comparer directement les différents matériaux testés, le courant est normalisé par rapport à la valeur maximale du courant limite de diffusion (I_{max}). Ainsi les courbes de chronoampérométrie correspondent à I/I_{max}(H₂) en fonction du temps.

Dans le cas de l'alliage Pt₈₀W₂₀, nous atteignons un palier d'oxydation de l'hydrogène au bout d'environ 500 secondes. De manière à bien s'assurer que l'on a atteint ce palier d'oxydation, nous avons utilisé dans nos expériences une durée d'au moins 600 secondes pour cette première étape.

Comme nous débutons la mesure au moment où le dihydrogène est introduit dans l'électrolyte, la solution n'est de fait pas saturée et l'on peut observer la rapide augmen-

tation du courant d'oxydation du dihydrogène à mesure que celui-ci diffuse vers la surface de l'électrode et ceci jusqu'à l'obtention du palier d'oxydation (figure II.19).

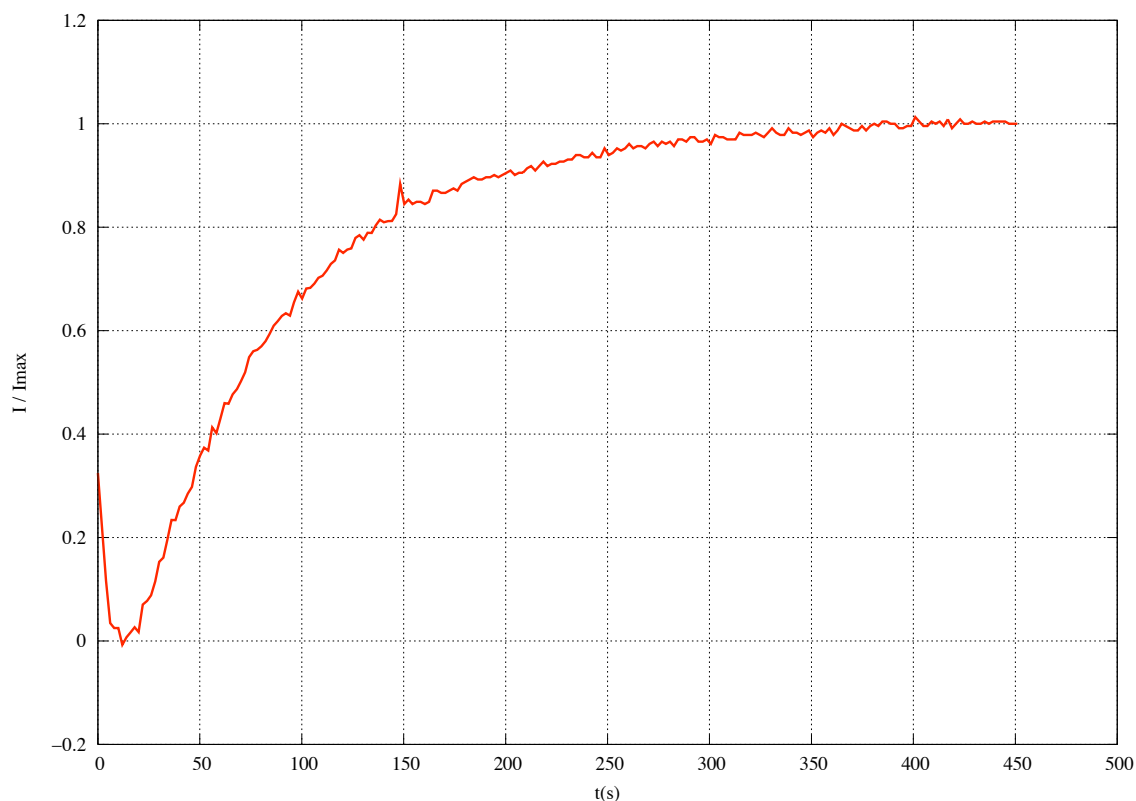


FIG. II.19: Chronoampérométrie en régime stationnaire : Oxydation de H_2 sur $Pt_{80}W_{20}$ à 85 mV/ESH dans H_2SO_4 1 M à $25^\circ C$, 1500 trs/mn

Lorsque nous réalisons le protocole complet des trois étapes successivement, nous obtenons la réponse en courant normalisé décrite figure II.20. La première partie concerne l'oxydation de l'hydrogène dans le cas où seul du dihydrogène pur est barboté en solution. Dans le cas de la figure II.20, nous pouvons remarquer que nous n'obtenons pas un plateau d'oxydation de l'hydrogène malgré la rotation permanente de l'électrode à 1500 trs/mn. Nous pouvons en déduire qu'il y a probablement une évolution de la surface de l'électrode. Au bout de 2000 secondes, nous introduisons le monoxyde de carbone en solution (environ 90 ppm). Nous constatons, dans l'instant, une franche diminution du courant d'oxydation du dihydrogène. Ceci est caractéristique de l'adsorption du CO sur les sites de platine qui sont bloqués et donc de moins en moins disponibles pour oxyder le dihydrogène. Au bout de 5000 secondes, le courant d'oxydation n'est plus que d'environ 10 % du courant initial. Dès lors, la surface est presque entièrement bloquée par le monoxyde de carbone. Lorsque nous arrêtons l'apport en contaminant (molécule de CO) dans la solution (à partir de t

= 5000 s), nous ne constatons pas de remontée du courant d'oxydation du dihydrogène. La surface reste bloquée et, comme lors de la première phase, nous pouvons noter une légère diminution du courant, la pente est sensiblement la même que lors de la première étape et semble donc bien traduire une modification continue de la surface de l'électrode tout au long de cette expérience.

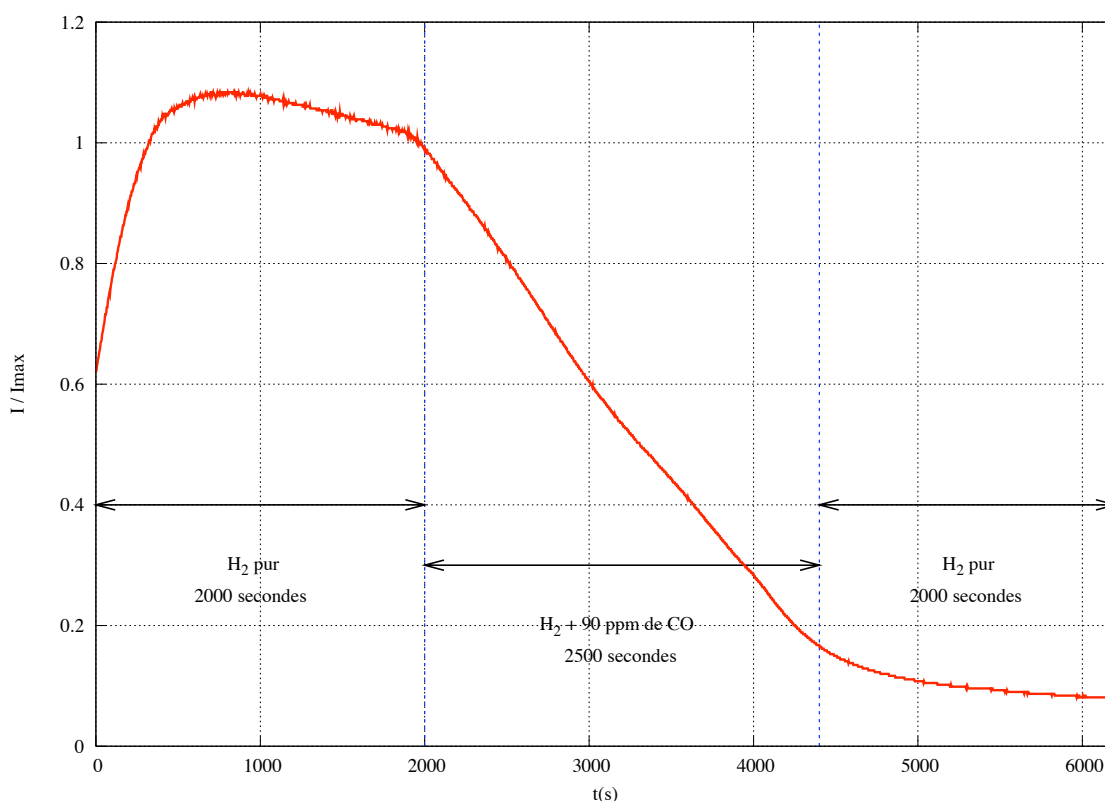


FIG. II.20: $Pt_{80}W_{20}$: chronoampérométrie à 85 mV/ESH dans H_2SO_4 1 M à 25°C, 1500 trs/mn

La comparaison entre l'alliage $Pt_{80}W_{20}$ et le platine pur ne fait pas apparaître de différences notables. Certes, entre 400 et 600 secondes, la pente qui témoigne d'un phénomène de contamination semble un peu moins marquée, ce qui signifie que le blocage des sites de platine par le monoxyde de carbone est un peu plus lent que sur le platine pur. Toutefois, au bout de 1000 secondes le courant d'oxydation du dihydrogène sur l'alliage $Pt_{80}W_{20}$ est le même que celui du platine pur et se situe vers 10 % du courant initial (figure II. 21).

À la lumière de ces expériences réalisées sur notre alliage $Pt_{80}W_{20}$, nous pouvons donc conclure que cet alliage $Pt_{80}W_{20}$ ne présente pas, par comparaison avec le platine pur massif, d'amélioration significative quant à l'oxydation du dihydrogène en présence de traces de monoxyde de carbone. La modification de la structure électronique du platine

et donc l'influence sur la liaison Pt-CO de la formation d'un alliage du platine avec le tungstène ne semble pas induire d'effets marquants. De même, malgré l'amélioration de la réactivité vis-à-vis du monoxyde de carbone observé par voltampérométrie cyclique, un mécanisme bifonctionnel mettant en jeu les oxydes de tungstène ne semble pas efficace pour oxyder un mélange $H_2 + CO$. La faible proportion de tungstène dans l'alliage ne serait pas suffisante pour déclencher un effet positif visible en chronoampérométrie.

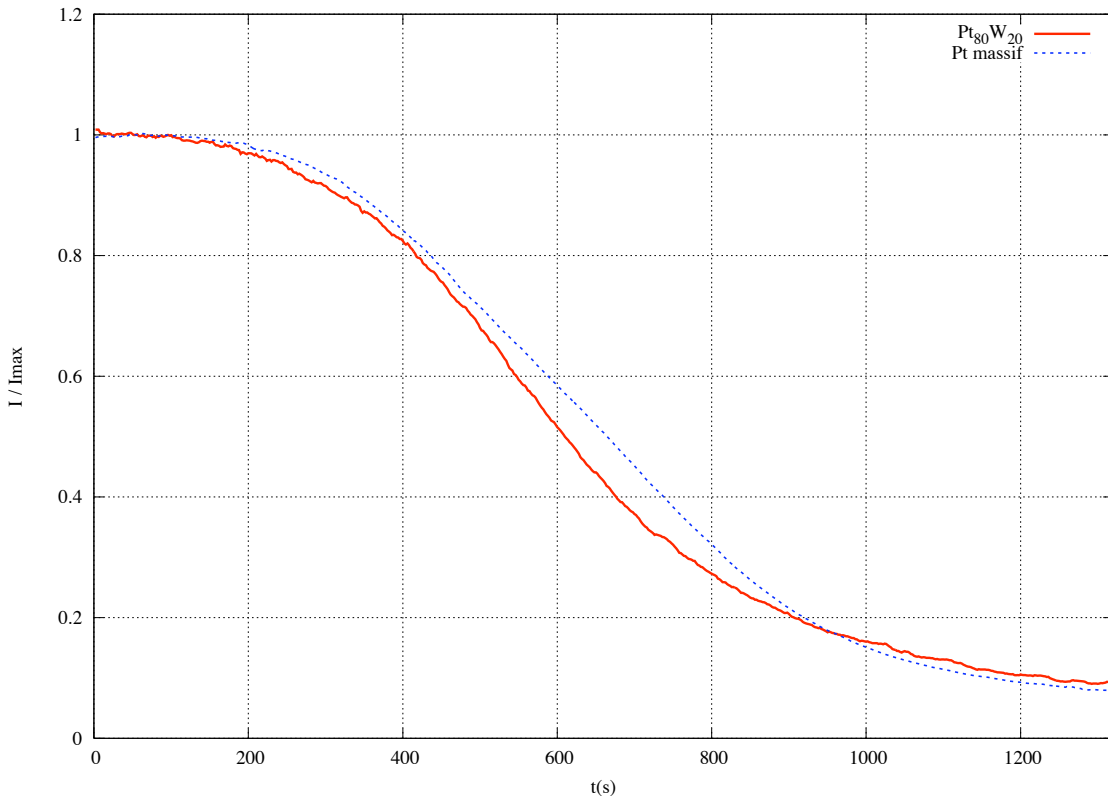


FIG. II.21: Chronoampérométrie : oxydation du mélange $H_2 + 22$ ppm de CO à 85 mV/ESH dans H_2SO_4 0,5 M à 25°C, 2000 trs/mn

b. Alliage $Pt_{80}Mo_{20}$:

Même si l'alliage $Pt_{80}Mo_{20}$ est un meilleur matériau que le platine pur pour l'oxydation du monoxyde de carbone dans le sens où il permet une oxydation à plus bas potentiel, l'étude en chronoampérométrie fait apparaître, à l'instar de notre alliage $Pt_{80}W_{20}$, un comportement proche du platine pur (figure II.22). La chute du courant d'oxydation du dihydrogène est franche à la fois sur l'alliage platine-molybdène et sur le platine pur. Le minimum de courant est atteint au bout de 1200 s.

L'étude menée par Grgur et coll. [72] qui porte sur des alliages massifs de platine-molybdène de diverses compositions ($\text{Pt}_{77}\text{Mo}_{23}$ et $\text{Pt}_{67}\text{Mo}_{33}$) révèle, pour une composition d'alliage de 77% platine et 23% molybdène, que la surface active atteint un état stationnaire vers 2000 secondes et présente un courant d'oxydation résiduel faible mais non nul. Ces auteurs décrivent ce phénomène d'empoisonnement limité et plus lent sur cet alliage PtMo comme étant la conséquence directe de réactions chimiques de surface plus complexes sur l'alliage que sur le platine pur. Nous pouvons noter que la composition de l'alliage peut altérer sa réactivité, de plus les traitements de surface différents imposés à ces alliages (recuit sous UHV par exemple) peut modifier leur comportement. Le polissage mécanique que nous utilisons laisse les surfaces dans une composition probablement voisine de celle du cœur du matériau, mais avec une structure mal définie (et ce, sur une épaisseur voisine de la taille des grains de polissage, soit $1\ \mu\text{m}$). Ces différents points pourraient expliquer les écarts de comportement entre notre alliage $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}$ et ceux étudiés par Grgur et coll.

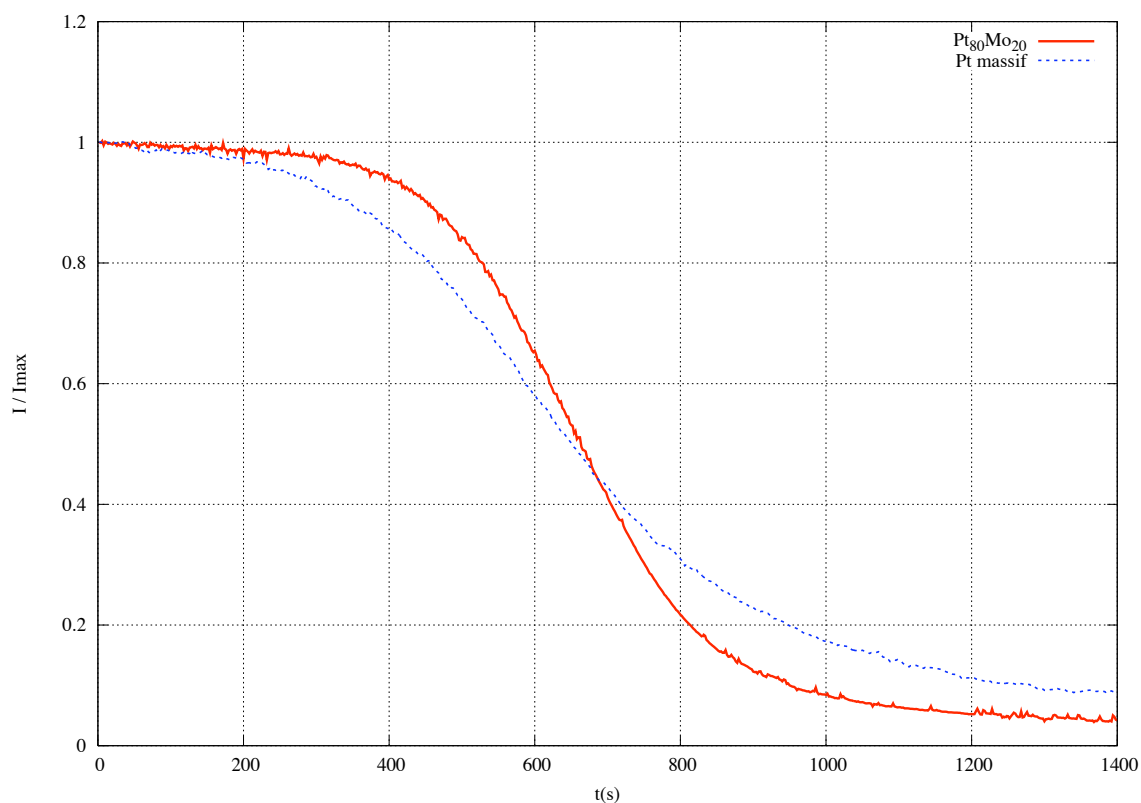


FIG. II.22: Chronoampérométrie : oxydation du mélange $\text{H}_2 + 220\ \text{ppm}$ de CO à 85 mV/ESH dans H_2SO_4 0,5 M à 25°C, 2000 trs/mn

Conclusion :

L'élaboration d'alliages massifs bimétalliques, de haute pureté, dont les constituants de base possèdent des points de fusion élevés, reste toujours une étape technologique délicate. Par la mise en œuvre de la technique du creuset froid, nous avons élaboré les alliages binaires polycristallins $\text{Pt}_{80}\text{W}_{20}$ et $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}$ homogènes et de compositions souhaitées. Cela nous a permis d'une part d'engager l'étude du comportement électrochimique de ces alliages massifs vis-à-vis de l'électro-oxydation du dihydrogène volontairement contaminé par des traces de monoxyde de carbone, d'autre part de posséder le matériau de base en vue de l'élaboration de nanoparticules d'alliages par ablation laser. Cette étude électrochimique sur le comportement des nanoparticules sera présentée dans le chapitre suivant (chapitre III).

L'étude électrochimique de nos alliages $\text{Pt}_{80}\text{W}_{20}$ et $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}$ révèle, au travers de l'analyse voltampérométrique un effet du constituant minoritaire de l'alliage sur l'oxydation du monoxyde de carbone, ceci par comparaison avec le potentiel d'oxydation du CO sur platine massif (930 mV/ESH).

Si nous postulons un effet d'alliage (interactions hétéro-atomiques spécifiques), la structure atomique (distances interatomiques, arrangement des atomes autour du site actif) comme la structure électronique locale (densité d'états locale) mais également l'ordre chimique dans le cas de nos alliages gouvernent la force de la liaison CO-Pt. Il semblerait que la présence de l'élément d'addition n'ait pas un effet significatif sur l'activité du matériau. Par ailleurs, il est possible que l'élément minoritaire (W ou Mo) oxydé au potentiel de l'anode fournit, par l'intermédiaire des OH, l'oxygène nécessaire à l'oxydation du CO (mécanisme bifonctionnel). En effet, l'électro-oxydation de la molécule poison (CO) démarre à plus bas potentiel. Le résultat est encourageant pour la suite de l'étude sur les nanoparticules d'alliage.

En revanche, lorsque nous analysons, par chronoampérométrie, le comportement de ces nouveaux électrocatalyseurs d'anode, nous constatons, pour un mélange synthétique $\text{H}_2 + \text{CO}$ conforme à la composition d'un carburant reformé, un empoisonnement significatif par les traces de CO et, par voie de conséquence, un blocage irréversible de l'anode de pile.

La capacité de ces alliages à favoriser l'oxydation du monoxyde de carbone à plus bas potentiel que sur le platine pur reste un facteur intéressant. Dans la suite de

notre étude nous allons tenter de développer des nanoparticules catalytiquement actives à partir de ces alliages. En effet, sur les nanoparticules il existe des types de sites (coins et arêtes) intervenant probablement beaucoup dans les réactions mises en jeu avec les petites molécules qui nous concernent, qui n'existent pas ou peu sur une surface massive.

Chapitre III

Étude des nanoparticules de Platine-Molybdène et
Platine-Tungstène déposées par ablation laser

Introduction

Dans ce troisième chapitre, nous nous intéressons à l'étude de nanoparticules réalisées à partir des alliages massifs $\text{Pt}_{80}\text{W}_{20}$ et $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}$ que nous avons élaborés. La nécessité de réaliser des objets à très grande surface développée nous amène naturellement à considérer ces agrégats d'alliages.

Si les études préliminaires sur les alliages massifs sont nécessaires pour évaluer les capacités du matériau à oxyder le monoxyde de carbone, de telles études ne sont pas suffisantes pour préjuger du comportement électrochimique de l'électrocatalyseur dans sa conformation finale. Dans le but de nous rapprocher d'un électrocatalyseur fonctionnel c'est-à-dire faisant appel à des agrégats supportés, nous avons élaboré ces nanoparticules d'alliage par la technique de vaporisation laser (ablation) et nous avons caractérisé physiquement et électrochimiquement ce matériau en vue de son fonctionnement en tant que matériau d'anode pour une PEMFC.

III.1 Étude de nanoparticules d'alliages platine-molybdène et platine-tungstène :

III.1.1 Élaboration :

Nous nous sommes fixé pour objectif l'élaboration de nanoparticules à partir des alliages massifs $\text{Pt}_{80}\text{W}_{20}$ et $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}$. Les potentialités de ces alliages massifs, au plan de leur « vertu » électrocatalytiques, ont été examinées dans le précédent chapitre. Rappelons que l'élaboration de nanoagrégats d'électrocatalyseurs supportés permet d'atteindre un très fort rapport aire / volume qui exacerbe les propriétés superficielles, par exemple les propriétés catalytiques.

La méthode d'élaboration que nous avons retenue, afin de produire des agrégats bimétalliques est la technique de vaporisation laser (ablation laser) [102, 103]. Le fondement de cette technique s'appuie sur l'hypertrempe d'un plasma généré par vaporisation laser (agrégats froids). Les points forts de cette technique sont :

- la possibilité de travailler avec un grand choix de matériaux cibles (composés intermétalliques, alliages, ...) dans un large domaine de composition et jusqu'aux très faibles dilutions,
- la production de nanoagrégats bien définis en taille et en composition.

Notons que l'argument prépondérant dans le choix de la méthode est le fait que la composition de la cible est conservée dans le plasma. En effet, l'évaporation de tous les éléments composant la cible est simultanée lorsque celle-ci est vaporisée par le faisceau laser pulsé. En effet, une température de plusieurs milliers de degrés est atteinte quasi instantanément lors de l'impact photonique. Ainsi avec une cible multi composants (nos alliages) et une optimisation des paramètres d'élaboration, nous conservons la composition initiale de l'alliage (évaporation congruente). Précisons que le jet d'agrégats produit par la source est simultanément analysé par spectrométrie de masse en temps de vol.

Nos échantillons ont pu être réalisés grâce à une collaboration avec l'Institut de Recherche sur la Catalyse (IRC) et le Département de Physique des Matériaux de l'Université Claude Bernard de Lyon.

Au plan expérimental, les agrégats sont produits dans une enceinte métallique sous atmosphère et pression contrôlée dans laquelle est installée la source proprement dite

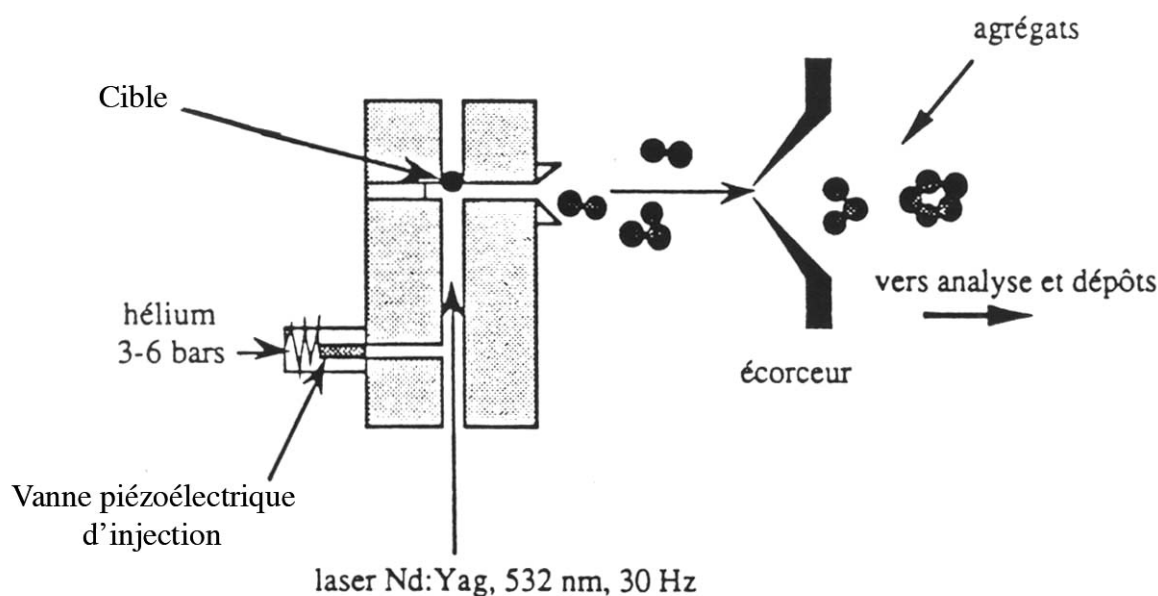


FIG. III.1: Schéma de principe du dispositif d'ablation laser

(figure III.1). Rappelons que nous devons maîtriser nombre de paramètres afin d'obtenir un faisceau d'agrégats reproductible, stable et intense. Un faisceau laser (Nd : Yag doublé en fréquence, $\lambda = 532$ nm, 90 mJ/impulsion) est focalisé sur le barreau cible ou un disque de l'élément ou de l'alliage à évaporer. Dans le cas de notre travail, nous avons utilisé un barreau d'alliage de composition $\text{Pt}_{80}\text{W}_{20}$ ou $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}$. Ce barreau est animé d'un mouvement hélicoïdal, de façon à éviter une pulvérisation localisée lors des tirs laser.

L'impact du faisceau laser génère un plasma très chaud composé d'atomes neutres et d'ions, qui est thermalisé par une bouffée d'un gaz inerte sous pression généralement d'hélium ou d'argon. L'injection de gaz est pilotée par une vanne piézoélectrique synchronisée avec le laser par l'intermédiaire d'une horloge. La fréquence d'utilisation maximale (30 Hz) est imposée par le laser, mais elle peut être divisée par les facteurs 2, 3 ou 4 [104].

La croissance des agrégats s'effectue selon un mécanisme d'accrétion d'atomes, l'énergie en excès étant dissipée lors des chocs avec les atomes de gaz. Les agrégats formés sont refroidis et stabilisés grâce à la détente supersonique qui se produit dans la tuyère d'éjection. Nous obtenons dès lors un jet d'agrégats en régime moléculaire. Il est possible de modifier la taille moyenne des agrégats composant ce jet en jouant sur les paramètres de fonctionnement : pression d'hélium et durée d'ouverture de la vanne, puissance du

laser, focalisation du laser, retard entre l'injection d'hélium et le déclenchement du laser, configuration de la source (volume de la chambre de nucléation et géométrie de la chambre de sortie).

Le faisceau d'agrégats ainsi obtenu est diaphragmé par un écorceur de manière à éliminer la majeure partie du gaz de trempe, qui est absorbé par la grande capacité de pompage de l'enceinte contenant la source d'agrégats.

Il est important de préciser que les dépôts de nanoparticules sont effectués à 300 K et que la vitesse des agrégats déposés est celle du gaz vecteur. En conséquence, tous les atomes de nos « clusters » d'alliages ont la même énergie cinétique, inférieure à leur énergie de cohésion. Cela correspond au principe de la technique LECBD (Low Energy Cluster Beam Deposition) qui permet aux agrégats de ne pas se fragmenter lorsqu'ils arrivent sur le substrat carboné.

Le dépôt est effectué sur une pastille de Toray paper (le choix de ce substrat sera explicité lors de l'étude électrochimique). Ce dépôt matérialise un disque d'environ 8 mm de diamètre (figure III.2.); nous avons pu obtenir différentes épaisseurs équivalentes de dépôt de 4, 10 et 20 Angströms.

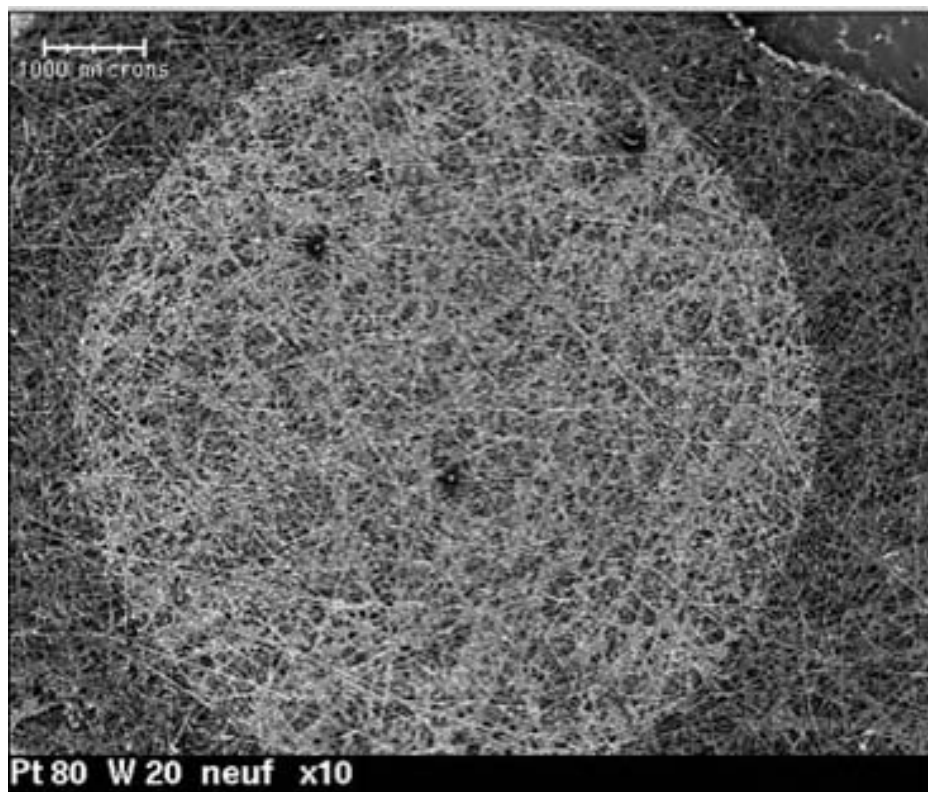


FIG. III.2: Image MEB d'un dépôt par vaporisation laser d'une couche de 20Å équivalent de particules d'alliage Pt₈₀W₂₀

L'épaisseur équivalente est, pour nous, un concept semi-quantitatif; il permet d'apprécier la quantité de matière déposée sur le substrat carboné. Cette épaisseur se définit en regroupant tous les atomes en couches compactes ($1015 \text{ atomes/cm}^{-2}$).

L'épaisseur d'une monocouche d'atomes étant d'environ 3 \AA , nos échantillons varient donc d'une monocouche environ (épaisseur équivalente 4 \AA) à 6 ou 7 monocouches équivalentes (épaisseur équivalente 20 \AA).

III.1.2 Caractérisations physiques :

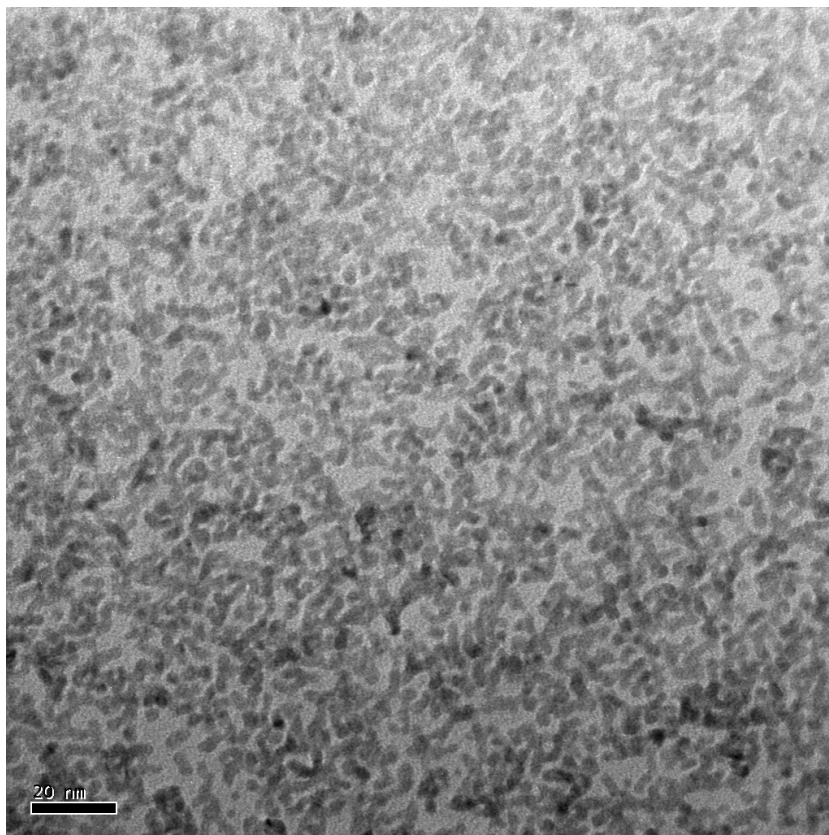
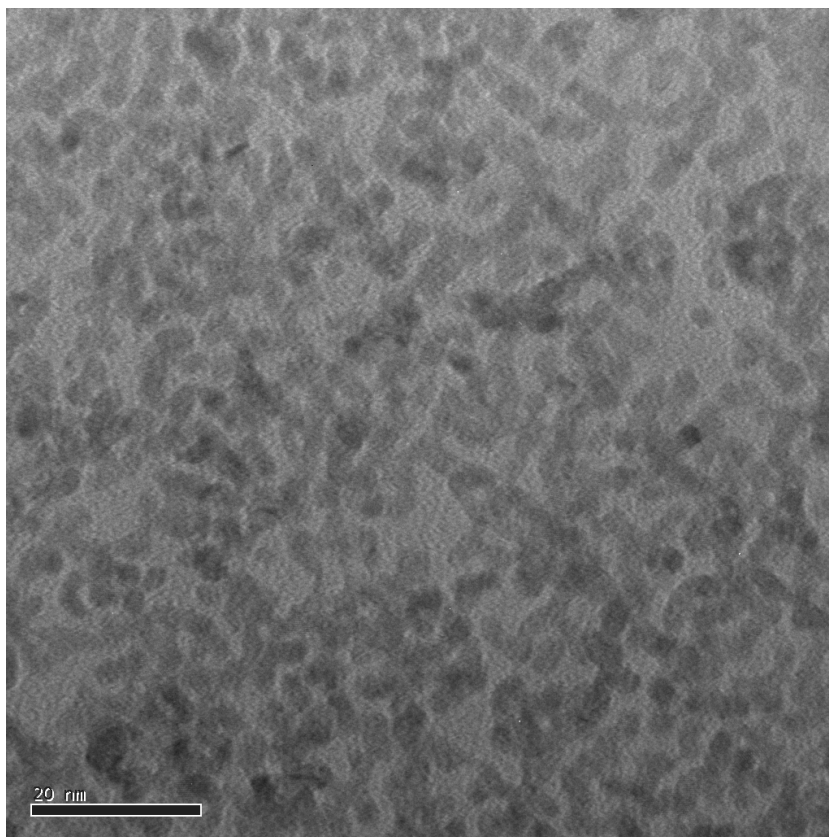
III.1.2.1 Nanoparticules d'alliage $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}$

a. Microscopie électronique en transmission à haute résolution :

Nous avons utilisé la microscopie électronique en transmission à haute résolution (High Resolution Transmission Electron Microscopy : HRTEM) afin de caractériser la taille des particules et de vérifier l'homogénéité du dépôt. Dans ce but, nous avons réalisé une série de clichés dans différentes zones et à différents grossissements de façon à obtenir une bonne statistique sur la taille et le nombre de nanoparticules.

Les images obtenues par HRTEM permettent tout d'abord d'évaluer visuellement la distribution en taille et en répartition de ces particules. Cette distribution va pouvoir être confirmée par un comptage et une mesure de la taille des particules, ce qui nous permettra d'estimer la taille moyenne des particules.

Les images HRTEM des nanoparticules d'alliage $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}$ mettent en évidence une répartition spatiale des particules tout à fait acceptable (figure III.3 et III.4). La méthode d'élaboration de nanoparticules par vaporisation laser semble donc adaptée à la production de petits agrégats.

FIG. III.3: Image en HRTEM des nanoparticules Pt₈₀Mo₂₀FIG. III.4: Image en HRTEM des nanoparticules Pt₈₀Mo₂₀

De manière à déterminer la répartition en taille de ces nanoparticules et afin d'évaluer le diamètre moyen, nous avons effectué une analyse statistique de la taille de celles-ci. Pour cela, les images HRTEM sont analysées à l'aide d'outils informatiques. Après un traitement préalable de l'image à l'aide d'un logiciel de manipulation d'images pour accentuer le contraste, nous utilisons le logiciel Imagetool® 3.0 [105] qui nous permet de déterminer différents paramètres de ces nanoparticules. Ce logiciel donne accès aux informations suivantes :

- la longueur maximale de la particule,
- la longueur minimale de la particule,
- l'élongation de la particule calculée comme étant le rapport L_{max}/L_{min} ,
- la rondeur de la particule calculée comme étant le rapport $4*\pi*aire / (périmètre)^2$,
- l'aire apparente (dans le plan de l'image)
- le diamètre de Feret, c'est-à-dire le diamètre d'un disque de surface équivalente à la particule considérée

Les résultats du dénombrement sont présentés dans un tableau de ce type (tableau III.1.)

Particule	Aire (nm ²)	Longueur maximale (nm)	Longueur minimale (nm)	Rondeur	Diamètre de Feret (nm)
1	6,03	3,29	2,35	0,87	2,77
2	10,50	4,46	3,04	0,89	3,66
3	3,72	2,26	2,10	0,97	2,18
4	7,39	3,31	2,83	0,87	3,07
5	5,08	3,23	2,03	0,89	2,54
6	5,99	3,24	2,17	0,90	2,76
7	5,81	2,85	2,49	0,91	2,72
8	6,07	3,52	2,24	0,84	2,78
9	4,84	2,84	1,94	0,83	2,48
10	9,84	3,81	3,33	0,92	3,54

TAB. III.1: Caractéristiques des particules telles que mesurées par le logiciel Imagetool® : un exemple pour 10 particules

Ces données nous permettent alors de tracer une répartition en taille des particules (figure III.5.), présenté sous la forme d'un histogramme. La valeur de la rondeur nous permet de vérifier le bon accord entre le diamètre réel des particules et le diamètre de Feret. Pour une particule parfaitement sphérique, la valeur de la rondeur est égale à 1 et le diamètre de Feret est égal au diamètre réel de la particule. Dans le cas des nanoparticules

d'alliage $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}$, la rondeur moyenne est proche de 1 et la valeur du diamètre de Feret représente donc une approximation acceptable du diamètre réel de nos particules. Nous avons choisi de représenter ce diamètre de Feret sur l'histogramme figure III.5.

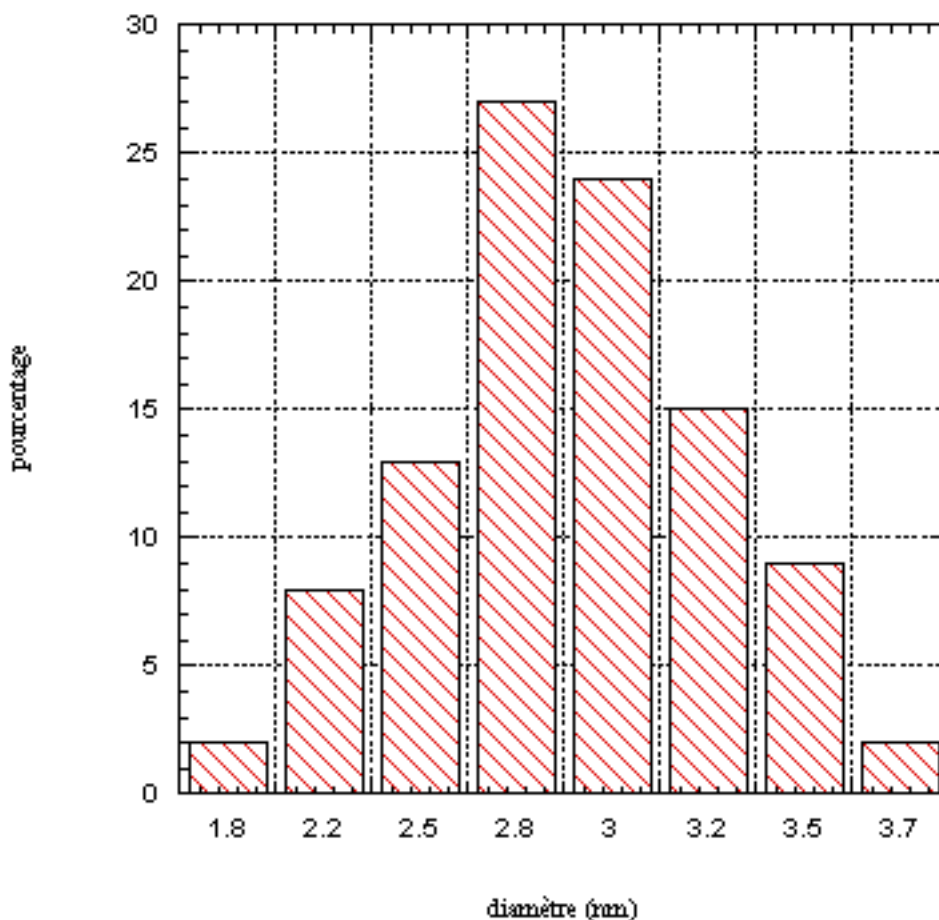


FIG. III.5: Répartition en taille des particules d'alliage $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}$

Le comptage et l'analyse des particules pour une population de 300 particules nous permettent de mettre en évidence une bonne homogénéité en taille de ces particules d'alliage $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}$ déposées sur carbone. Plus de 60% des particules ont une taille comprise entre 2,6 et 3 nm. Le diamètre moyen calculé (moyenne arithmétique) est de 2,9 nanomètres.

b. Spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) :

L'élaboration, puis l'analyse de la taille des nanoparticules d'alliages étant réalisées, nous devons, pour ces « objets catalytiques » pour lesquels une partie importante des atomes sont présents à leur surface, mettre en œuvre des caractérisations physiques de

leurs structures cristallographiques. Dans ce sens, nous avons choisi d'utiliser la spectroscopie d'absorption des rayons X (X-Ray Absorption Spectroscopy : XAS).

L'absorption X est, entre autres, une importante technique d'analyse de l'ordre local (informations sur les premières couches de coordination) et un outil pour l'étude des nanoparticules exploitées dans les systèmes réels (électrodes de PAC) en expérimentations couplées (études *in situ* XAS-Electrochimie).

Nous allons décrire rapidement les principes gouvernant les processus physiques mis en jeu et révéler, au travers de l'étude de nos agrégats d'alliages, les potentialités de cette spectroscopie. Nous aborderons dans la dernière partie de ce chapitre III et dans le cadre d'une annexe spécifique les traitements des données expérimentales. Dans ce mémoire de thèse, nous présenterons simplement les points marquants de la méthode d'analyse sans nous engager dans une large description de cette technique de caractérisation des matériaux, description que l'on pourra trouver dans des ouvrages dédiés [106, 107, 108, 109].

À l'échelle macroscopique, la spectroscopie d'absorption X se fonde sur un phénomène d'atténuation des rayons X lorsque ceux-ci traversent la matière condensée. Les intensités du faisceau X relevées avant et après l'échantillon suivent une loi de type Beer-Lambert. En d'autres termes, l'intensité I en sortie d'échantillon est proportionnelle à I_o , l'intensité initiale et dépend de l'épaisseur x traversée. Pour un échantillon homogène, nous avons la relation suivante (équ. III.1) :

$$I = I_o e^{-\mu x} \text{ (équ. III.1)}$$

où μ représente le coefficient d'absorption linéaire du matériau. Il évolue avec λ_{RX} (longueur d'onde du faisceau de rayons X incident) et varie brusquement au seuil d'absorption.

Un spectre d'absorption X présente trois zones caractéristiques (figure III.6) :

- la zone avant le seuil d'absorption : Dans cette zone, nous enregistrons surtout des photons Compton (diffusion inélastique) et des photons issus de la diffusion élastique (effet Thomson). Ces photons parasites sont pris en compte pour évaluer la ligne de base avant seuil.

- la zone XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) : Dans ce domaine d'énergie qui débute au seuil d'absorption (c'est-à-dire l'état électronique d'énergie le

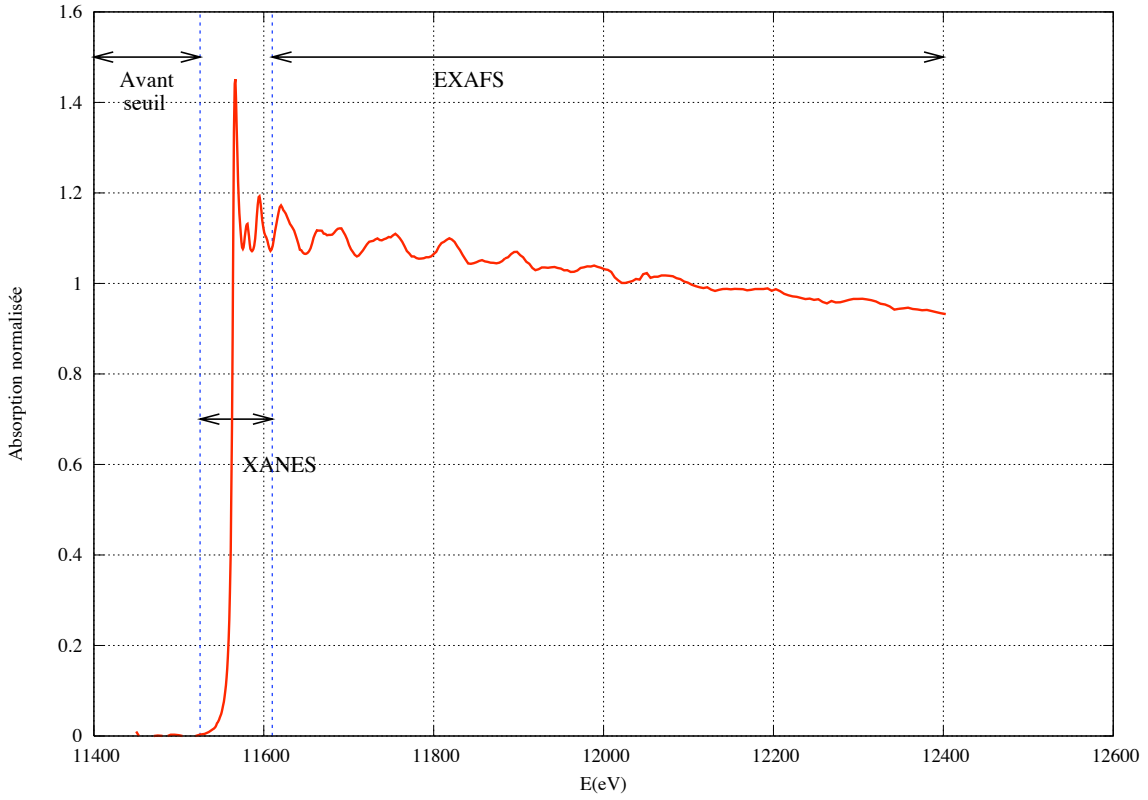


FIG. III.6: Spectre d'absorption X d'une feuille de platine au seuil L_{III} du platine

plus bas accessible par excitation des électrons de cœur) et s'étend jusqu'à une centaine d'électrons-Volts après le seuil d'absorption, l'énergie du photoélectron créé est suffisante pour sonder les niveaux électroniques libres de l'atome absorbeur. Il s'agit d'une sonde des états finals.

Il est possible d'observer un maximum très pointu appelé raie blanche, qui est la conséquence d'une forte densité d'états libres au-dessus du niveau de Fermi [110].

L'environnement chimique de l'atome sondé affecte l'énergie à laquelle le seuil apparaît. La variation d'énergie de liaison de l'électron profond est corrélée à la variation de densité des états électroniques. L'étude du XANES permet donc d'obtenir des informations sur la structure électronique de l'atome absorbeur, ainsi que sur la nature des liaisons avec ses proches voisins. En effet, pour des énergies supérieures au seuil du continuum (seuil d'énergie pour laquelle les électrons sont éjectés dans le continuum), les électrons sont éjectés avec une faible énergie cinétique et ont une probabilité très importante de subir des diffusions multiples par l'environnement local de l'atome cible. La forme du spectre XANES reflète l'environnement local (tridimensionnel) de l'atome absorbeur.

Précisons que l'étude théorique des seuils d'absorption reste difficile et nécessite

l'exploitation de codes de calculs très élaborés ; par voie de conséquence, elle demande de fortes puissances de calcul.

- la zone EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) Dans cette zone, s'étalant sur environ 1000-1500 eV après le seuil, l'énergie du photon incident ($h\nu_{RX}$) permet d'éjecter un photoélectron avec une énergie cinétique élevée. Le signal EXAFS est la résultante de la modification de l'état final de ce photoélectron impliqué dans un processus de diffusion simple avec les atomes voisins de l'atome sondé, ce qui se traduit par des modulations du coefficient d'absorption μ .

Plus particulièrement, le photoélectron sortant est rétrodiffusé par les atomes voisins. L'onde sortante (le photoélectron émis) et l'onde rétrodiffusée engendrent au niveau de l'atome absorbeur des interférences constructives ou destructives selon la nature des voisins et la distance inter atomique. Ces interférences produisent des variations de μ et donnent les oscillations EXAFS (oscillations de Kronig). La fréquence des oscillations permet de remonter aux distances inter-atomiques tandis que l'amplitude du signal permettent d'accéder à la nature, au nombre d'atomes proches voisins ainsi qu'au désordre du système.

Il est possible de modéliser les oscillations EXAFS par l'équation III.2 en admettant les approximations suivantes :

- nous supposons que l'onde décrivant le photoélectron est plane au niveau des atomes diffuseurs, - nous ne considérons que l'hypothèse de la diffusion simple, - nous nous plaçons dans le cas d'une approximation harmonique, en considérant un faible désordre avec distribution gaussienne des distances inter-atomiques. Après soustraction du fond continu Compton et élastique puis du μ_0 d'absorption atomique au coefficient d'absorption, nous obtenons l'expression suivante pour un système isotrope :

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0} = S_0^2 \sum_j \frac{N_j}{k R_j^2} e^{-\frac{2R_j}{\lambda(k)}} e^{-2\sigma_j^2 k^2} F_j(k) \sin(2kR_j + \Phi_j(k)) \quad (\text{eq. III.2})$$

- j représente les différentes couches d'atomes voisins de même espèce
- N_j le nombre d'atomes de la couche j
- R_j la distance entre atome absorbeur et la couche j (atome réflecteur)
- σ_j terme de Debye-Waller (agitation thermique, désordre structural) d'une couche
- S_0^2 facteur de normalisation

- k vecteur d'onde, moment calculé à partir de l'énergie cinétique E_c du photoélectron :

$$E_c = \frac{h^2 k^2}{2m}$$

avec m masse de l'électron

- λ libre parcours moyen du photoélectron
- $\Phi_j(k)$ terme qui est la somme des déphasages du couple absorbeur-reflecteur
- $F_j(k)$ terme d'amplitude de rétrodiffusion

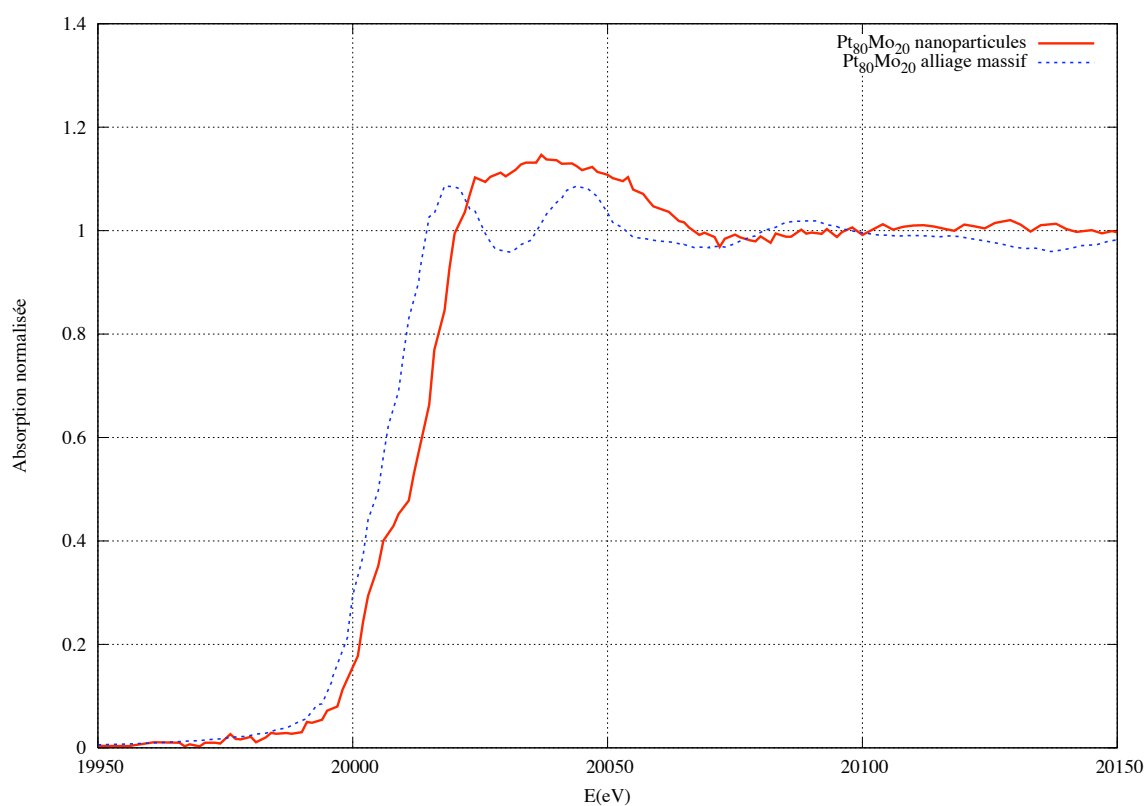
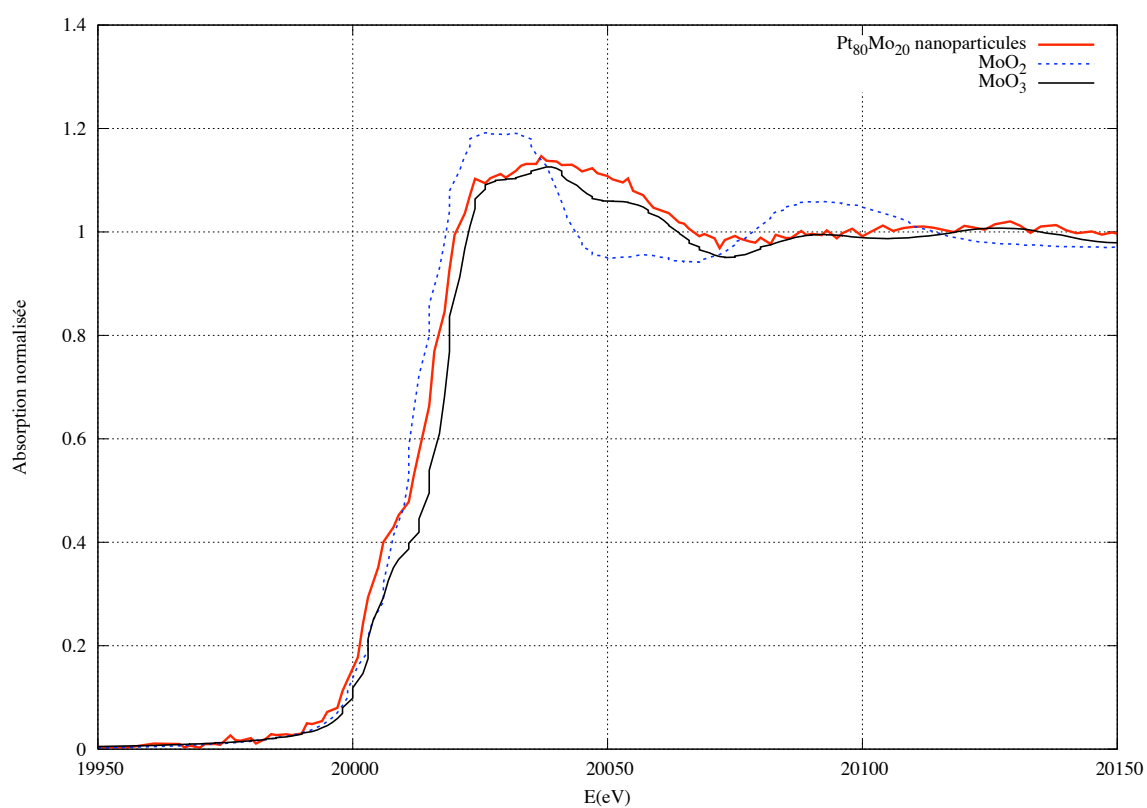
Il est aussi à noter que du point de vue temporel, la mesure EXAFS correspond à une moyenne sur toutes les positions instantanées des atomes. En effet, le temps caractéristique de l'absorption X (environ 10^{-16} s) est très inférieur à celui du mouvement des atomes (environ 10^{-12} s).

Toutes nos mesures XAS ont été effectuées sur la ligne CRG (Collaborative Research Group) française FAME de l'European Radiation Synchrotron Facility (ESRF). Si ce n'est pas explicité autrement, les spectres XAS ont été réalisés par détection du signal de fluorescence, grâce au détecteur solide à 30 éléments présent sur la ligne FAME.

Pour nos mesures réalisées sur les nanoparticules d'alliage $Pt_{80}Mo_{20}$, l'échantillon est protégé par une enveloppe en Kapton® et installé sur le porte échantillon de la platine goniométrique. Il est positionné sur l'axe du faisceau incident.

Les spectres d'absorption ont été enregistrés au seuil K du Molybdène (20 keV). Nous avons comparé les spectres acquis sur les nanoparticules avec ceux obtenus pour l'alliage massif $Pt_{80}Mo_{20}$ d'une part et ceux obtenus pour les oxydes MoO_2 et MoO_3 d'autre part.

Les spectres d'absorption sur les nanoparticules d'alliage sont, de par leurs formes, différents de ceux obtenus sur l'alliage massif (figure III.7). Dans la zone XANES, le spectre relevé sur les nanoparticules ne présente pas d'oscillations aussi marquées que sur l'alliage massif. Cette différence nous laisse penser qu'une évolution physico-chimique est apparue au cours de l'élaboration des nanoparticules d'alliage. Pour tenter de comprendre cette évolution, nous avons comparé les spectres d'absorption obtenus sur les nanoparticules à ceux acquis sur les oxydes MoO_2 et MoO_3 (oxydes de référence). Ces derniers ont été enregistrés en mode de détection dit de transmission.

FIG. III.7: Spectre XANES au seuil K du molybdène, mesures *ex situ*FIG. III.8: Spectre d'absorption X au seuil K du molybdène, mesures *ex situ*

Cette comparaison présentée figure III.8 permet de mettre en évidence une forte similitude entre le spectre d'absorption des nanoparticules et celui de l'oxyde MoO_3 . Compte tenu de la taille des agrégats ($\sim 2,9$ nm) et d'un éventuel phénomène de ségrégation de surface de l'élément oxydable, la majorité des atomes de molybdène pourraient se retrouver à la surface des agrégats et, par la même, seraient extrêmement sensibles aux phénomènes d'oxydation, bien qu'ayant une réactivité plus faible du fait de « l'effet d'alliage ».

Ce constat nous conduit à penser que l'élaboration d'agrégats bimétalliques nanométriques avec un constituant oxydable tel le molybdène ou le tungstène nécessite un contrôle strict de l'atmosphère gazeuse lors de la synthèse du matériau.

III.1.2.2 Nanoparticules d'alliage $\text{Pt}_{80}\text{W}_{20}$:

a. Microscopie électronique en transmission à haute résolution :

Nous avons retenu la même démarche et procédé à une analyse en microscopie électronique à transmission en haute résolution de manière à déterminer la dispersion en taille des particules de platine.

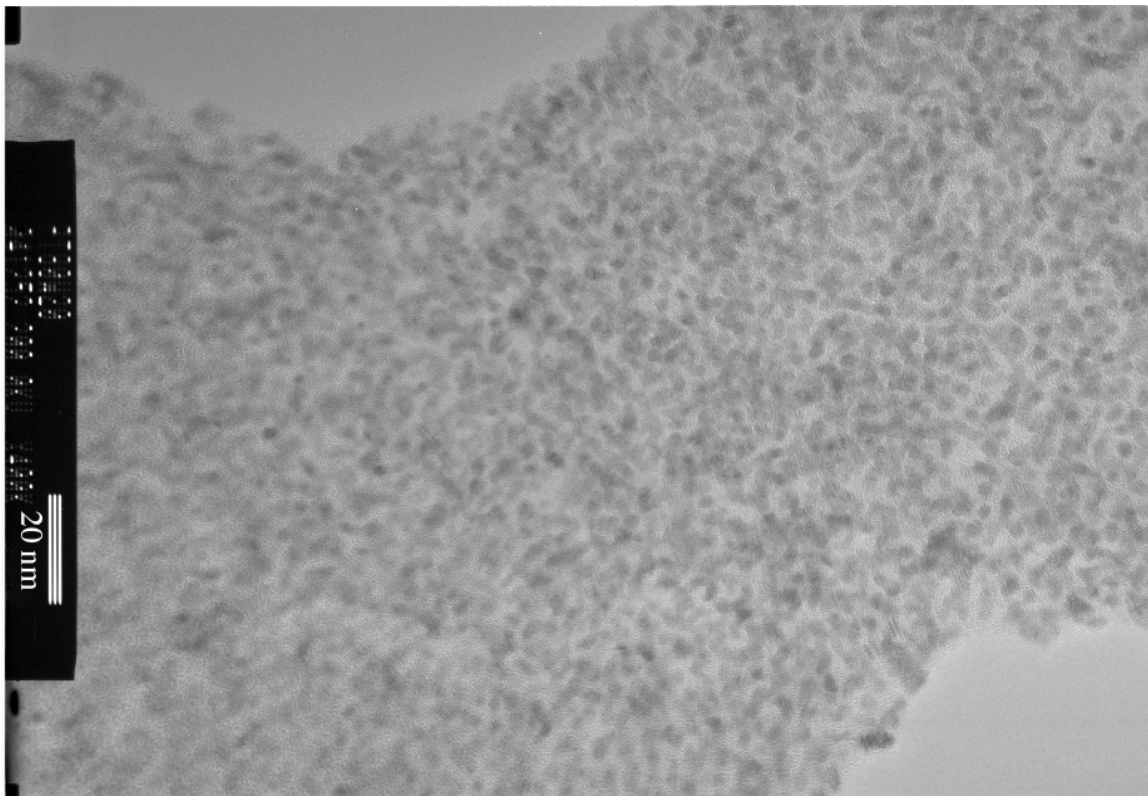
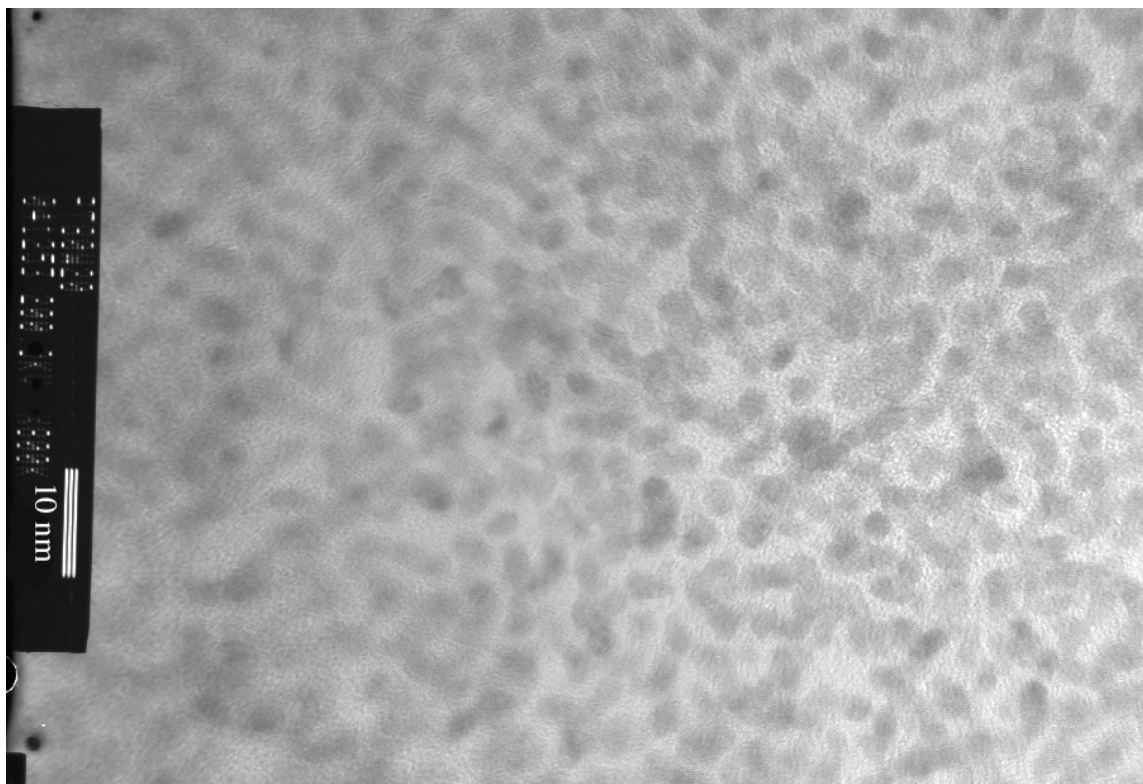


FIG. III.9: Image HRTEM des nanoparticules $\text{Pt}_{80}\text{W}_{20}$

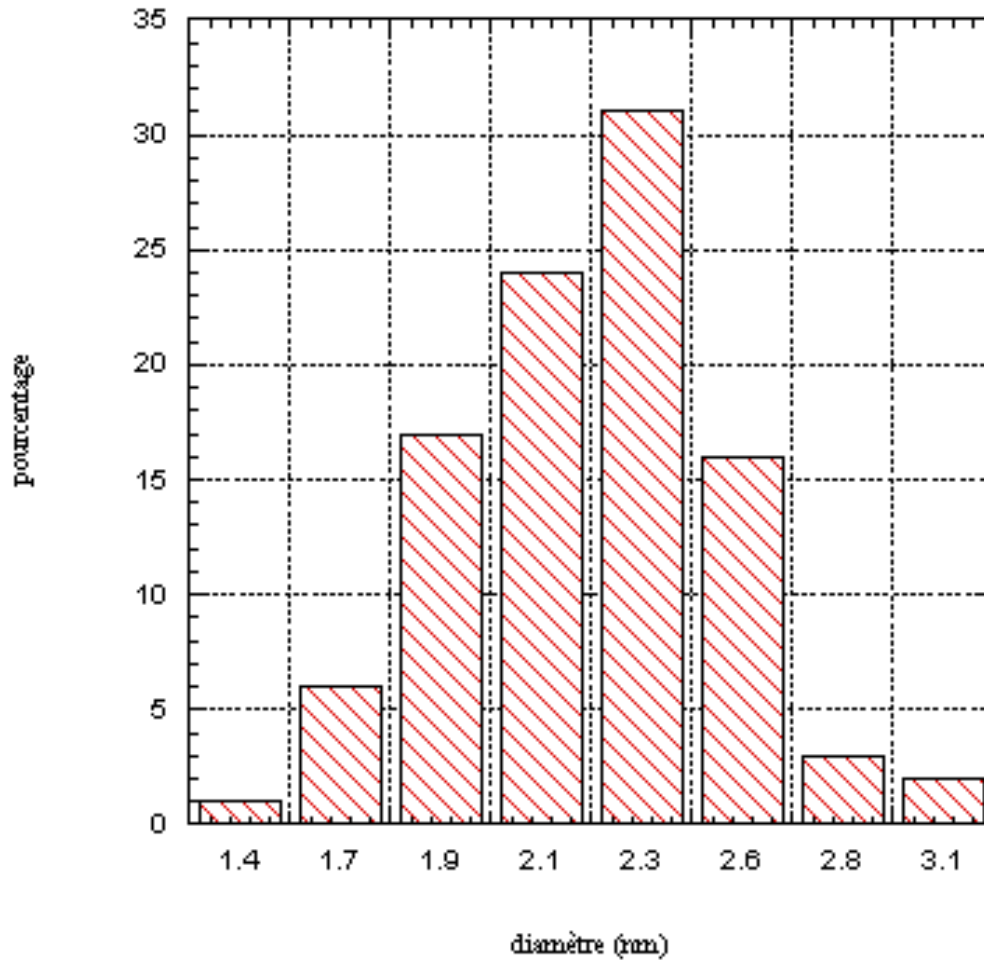
FIG. III.10: Image HRTEM des nanoparticules $\text{Pt}_{80}\text{W}_{20}$

Nous pouvons remarquer à l'aide des clichés présentés figure III.9 et III.10 qu'à l'instar de ce que nous avons observé pour les nanoparticules d'alliage $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}$, nous constatons une bonne homogénéité de la taille des particules. Un comptage statistique réalisé sur 300 particules permet de tracer un histogramme de répartition des tailles des nanoagrégats (figure III.11). Ces nanoparticules d'alliage $\text{Pt}_{80}\text{W}_{20}$ apparaissent plus petites que celles élaborées à partir de l'alliage $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}$ puisque plus de 60 % des particules ont une taille située entre 2 et 2,5 nm. Le diamètre moyen de ces particules est d'environ 2,2 nanomètres.

b. Microanalyse X :

Nous avons réalisé une caractérisation en microanalyse X de cet échantillon de nanoparticules de $\text{Pt}_{80}\text{W}_{20}$ afin de confirmer les proportions prévues entre les constituants de l'alliage. La moyenne des pourcentages atomiques de chaque élément, réalisé sur sept zones différentes, d'un diamètre égal à 100 nm, est reportée dans le tableau suivant (Tableau III.2.)

Nous pouvons constater une petite déviation par rapport à la composition initiale de l'alliage qui est dans les deux cas de 80 / 20 en at%. Sans échantillons synthétiques,

FIG. III.11: Histogramme de répartition en taille des nanoparticules d'alliage Pt₈₀W₂₀

la microanalyse X reste semi-quantitative. De plus, il pourrait y avoir des phénomènes d'évaporation préférentiels et de ségrégation lors de l'élaboration par ablation laser.

Élément	Pourcentage atomique
W	25,09
Pt	74,91

TAB. III.2: Composition des nanoparticules de Pt₈₀W₂₀

III.2 Étude électrochimique de nanoparticules d'alliage platine-molybdène et platine-tungstène :

La technique d'élaboration de nos nanoparticules d'alliage compte tenu des constituants choisis ne nous a pas permis de réaliser des électrodes de pile sur lesquelles sont

déposés beaucoup de catalyseurs (très peu de matière active). Toutefois nous allons tester au plan électrochimique ces électrodes qui se veulent fonctionnelles. Comme nous avons pu le préciser dans la partie précédente les dépôts de particules ont été réalisés sur un substrat de carbone de type Toray paper. Notre choix s'est arrêté sur ce papier de carbone car c'est un matériau carboné, contrairement aux divers graphites qui même très purs contiennent des traces d'éléments métalliques, qui ne possède pas d'impuretés métalliques (Fer, Silicium. . .). Cette grande pureté est essentielle lors des expérimentations en absorption X afin de ne pas subir les phénomènes de fluorescence secondaire dus aux éléments traces. Par ailleurs ce matériau à porosités ouvertes permet de réaliser des montages en demi-pile, qui sont nécessaires lors d'expérimentations couplées XAS-Electrochimie. Une image réalisée en microscopie électronique à balayage (figure III.12) permet de révéler la structure de ce papier, qui est constitué d'un enchevêtrement de fibres et qui présente également de nombreuses cavités (porosités ouvertes). Ce papier possède une épaisseur de 0,35 mm.

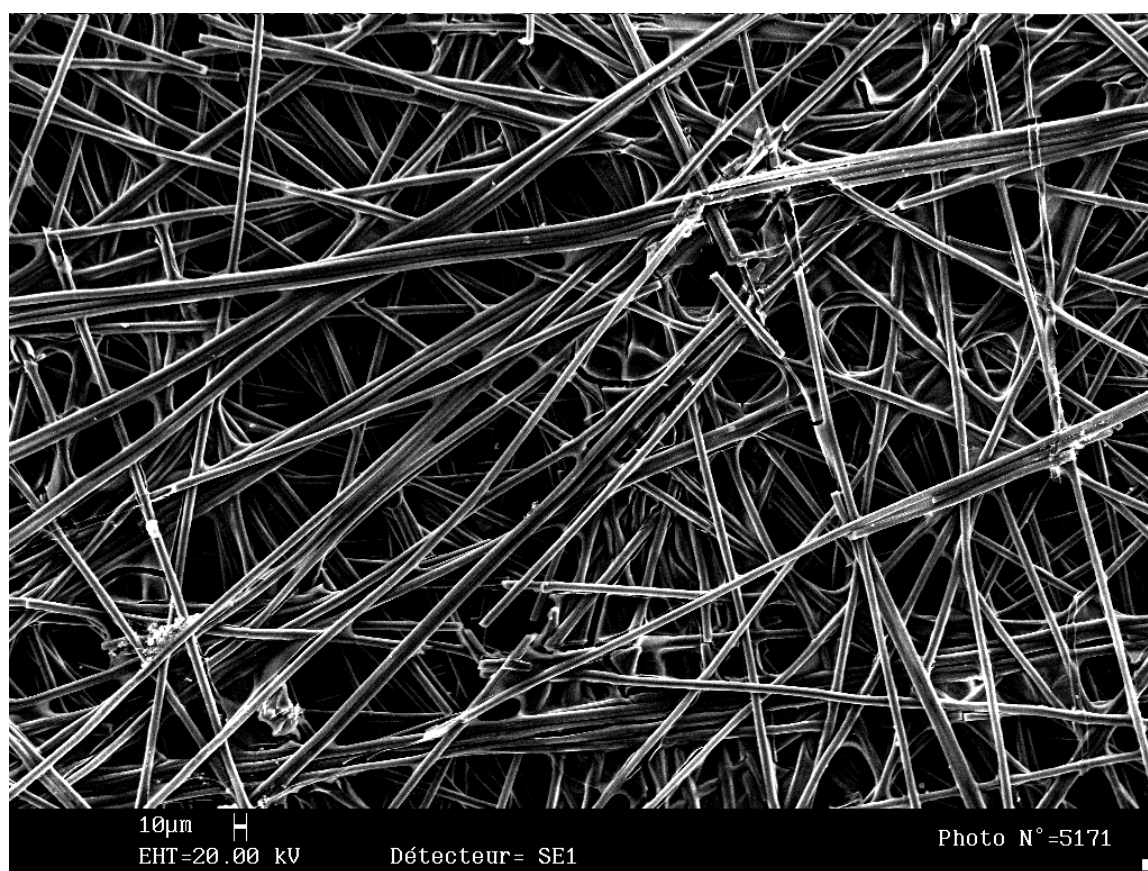


FIG. III.12: Image MEB du Toray paper (support)

Notre échantillon, qui se présente sous la forme d'une petite plaque de papier Toray, nous a obligé à mettre en place un système permettant de travailler en électrode à disque tournant. En effet compte tenu de la faible quantité d'échantillons disponibles et des expériences d'absorption X prévues, des tests en demi-pile n'ont pas pu être réalisés. C'est pourquoi le système retenu pour permettre les tests électrochimiques a consisté à découper un disque de Toray recouvert du dépôt de nanoparticules et à le rentrer en force dans un embout d'électrode tournante, un barreau de carbone vitreux jouant le rôle de conducteur électrique comme décrit figure III.13.

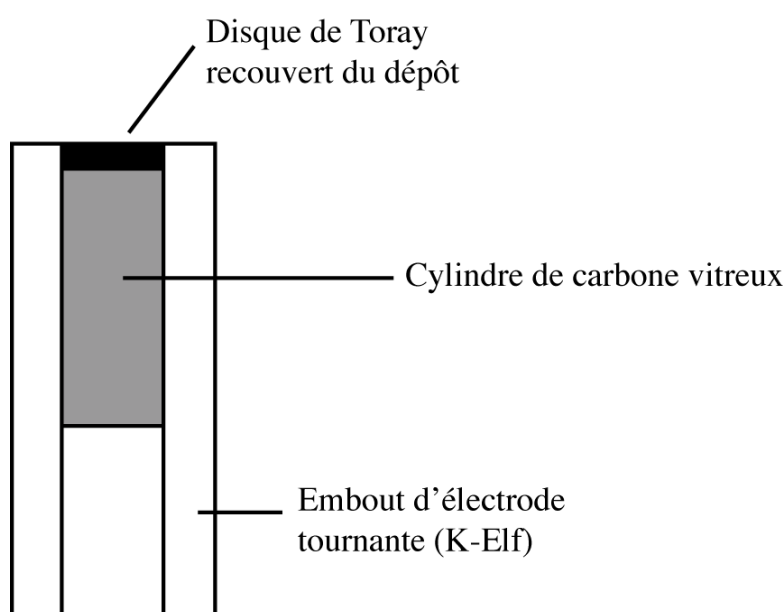


FIG. III.13: Schéma du montage des échantillons de nanoparticules dans l'embout d'électrode tournante

Nous avons ainsi pu conduire les expériences d'électrochimie de manière classique en utilisant une cellule à quatre électrodes avec une contre électrode constituée d'une grille de platine d'une surface géométrique d'environ 1 cm^2 et une électrode de référence au Calomel saturé.

III.2.1 Étude du Toray :

L'étude électrochimique du support en Toray a pour but de nous permettre de caractériser le comportement de ce matériau dans la fenêtre de potentiel que nous utiliserons dans le cadre de notre étude électrochimique des anodes de pile.

III.2.1.1 Voltampérométrie cyclique en milieu acide sous atmosphère neutre :

Cette étude en voltampérométrie cyclique du support en Toray est réalisée en milieu H_2SO_4 1 M à une température de 25°C , sous barbotage continu d'azote. Comme pour l'ensemble des matériaux carbonés, nous constatons dans la zone située entre 600 et 700 mV/ESH (figure III.14.) la présence d'un couple redox. Il s'agit du couple quinone / hydroquinone. Différents groupes fonctionnels oxygénés sont présents à la surface du carbone, par exemple, phénol, carbonyle, lactone. . . Ils sont produits lors de l'élaboration du matériau carboné [111] et ont une grande influence sur les propriétés physico-chimiques du carbone (propriétés électroniques, catalytiques . . .).

La fenêtre de potentiel utilisée pour cette voltampérométrie cyclique (50 à 1450 mV/ESH) est commune à toutes les expériences d'électrochimie en milieu acide sous atmosphère inerte (Argon). La constitution des échantillons de nanoparticules d'alliage est telle, que le carbone du Toray représente une très grande partie du matériau. La contribution du carbone dans les analyses électrochimiques des nanoparticules déposées sur ce Toray sera matérialisée par la présence du couple redox quinone / hydroquinone.

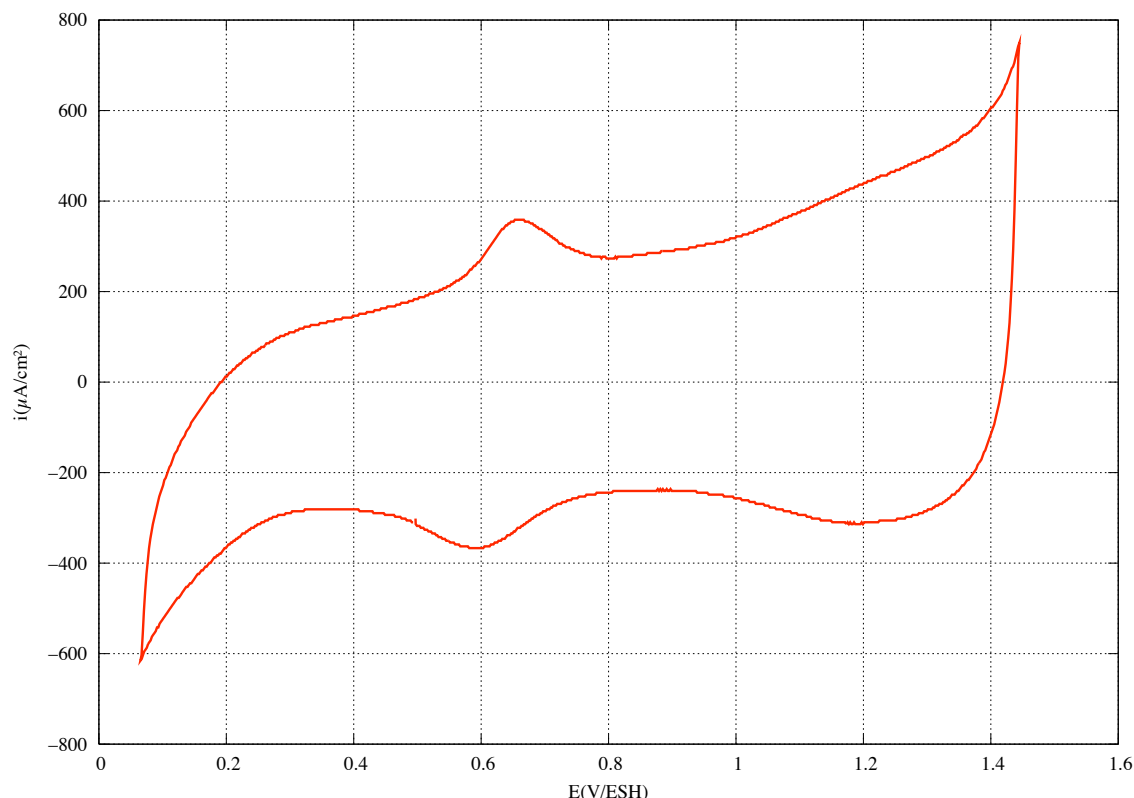


FIG. III.14: Voltampéromogramme du Toray dans H_2SO_4 1 M à 25°C et 100 mV/s. Potentiel de départ : 500 mV/ESH, balayage vers la borne inférieure de 50 mV/ESH

III.2.2 Étude électrochimique des nanoparticules d'alliage :

III.2.2.1 Nanoparticules d'alliage $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}$:

Nous travaillons ici sur un échantillon d'épaisseur équivalente égale à 10 Å.

Nous constatons parfois une légère inclinaison des voltampérogrammes qui pourrait s'expliquer soit par de la chute ohmique (contact Toray-Carbone vitreux non optimisé) soit par un résiduel de dioxygène piégé dans la porosité du Toray. L'épaisseur de ce papier de carbone (0,35 mm) permet probablement de constituer un réservoir de gaz dissous ou d'électrolyte pollué non négligeable. Sur ce voltampérogramme (figure III.15), nous constatons essentiellement une réponse du carbone (couple quinone / hydroquinone) ; mais si nous analysons plus finement la zone hydrogène, il apparaît de façon très ténue les pics de dépôt en sous-potential de l'hydrogène sur le platine (UPD), comme dans les études de Grgur et Markovic [72].

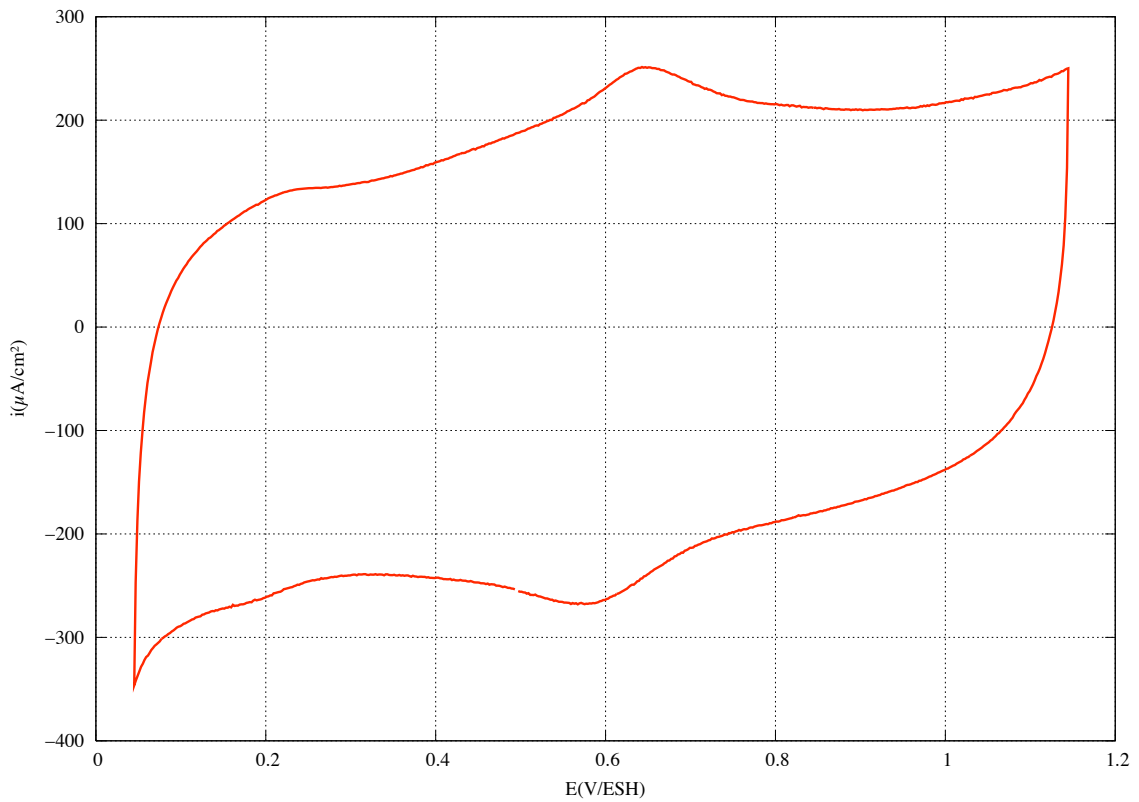


FIG. III.15: Voltampérométrie cyclique sur les particules d'alliage $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}$ dans H_2SO_4 1 M à 25°C et 100 mV/s. Potentiel de départ : 500 mV/ESH, balayage vers la borne inférieure de 50 mV/ESH

Toutefois, à bas potentiel nous constatons un départ du mur du dégagement du dihydrogène, ce qui révèle la réponse du platine. À l'inverse de la réponse de l'alliage

massif (ou des particules platine-molybdène E-Tek étudiées à la fin du chapitre) et compte tenu de la faible quantité de matière active, nous ne constatons pas la présence sur ce voltampérogramme du couple $\text{Mo}^{(+IV)} / \text{Mo}^{(+VI)}$.

III.2.2.2 Nanoparticules d'alliage $\text{Pt}_{80}\text{W}_{20}$:

Pour les nanoparticules d'alliage $\text{Pt}_{80}\text{W}_{20}$, nous travaillons sur des échantillons d'épaisseur équivalente égale à 20 Å.

a. Voltampérométrie cyclique en milieu acide sous atmosphère de N_2 :

À ce jour dans la littérature nous n'avons pas trouvé d'étude voltampérométrique sur des nanoparticules d'alliage $\text{Pt}_{80}\text{W}_{20}$ supportées. Sur le voltampérogramme présenté figure III.16, nous remarquons la présence de la zone des UPD de l'hydrogène à bas potentiel, à haut potentiel, la zone d'oxydation du platine ainsi qu'à moyen potentiel la réponse du couple quinone/ hydroquinone. Cet électrocatalyseur répond de façon usuelle aux sollicitations en potentiels et de façon similaire à l'alliage $\text{Pt}_{80}\text{W}_{20}$ massif.

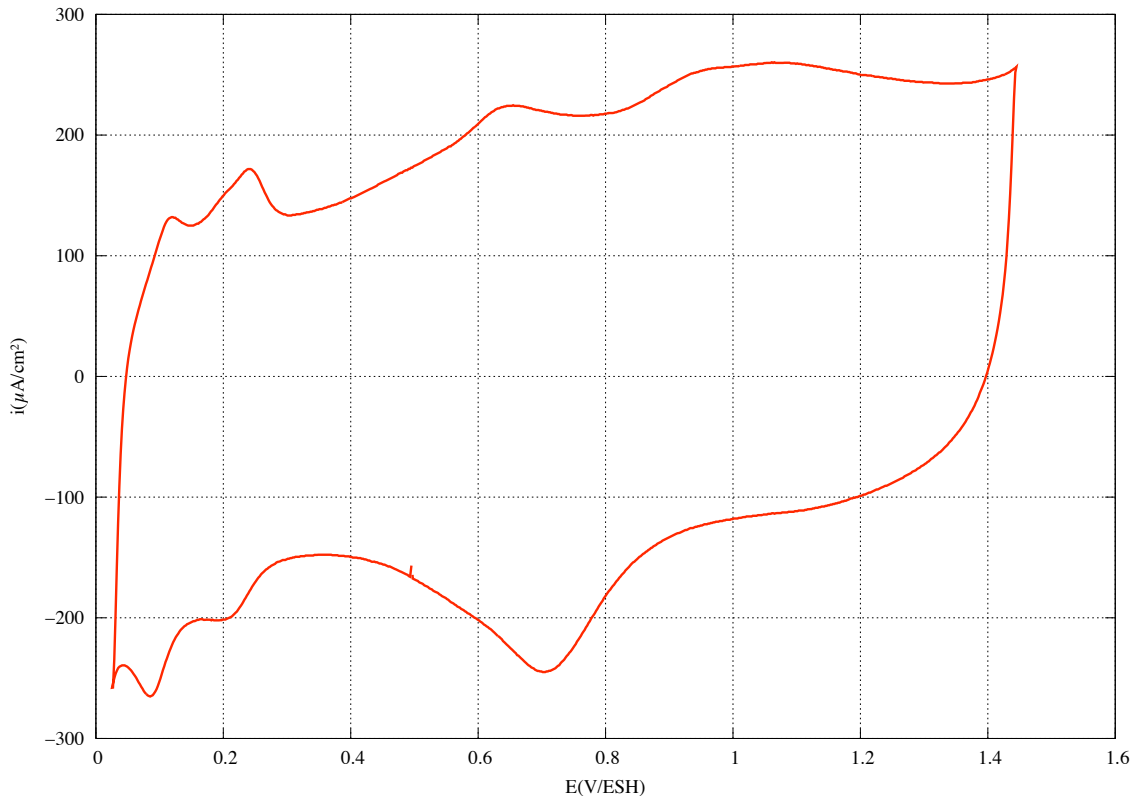


FIG. III.16: Voltampérométrie cyclique sur les particules d'alliage $\text{Pt}_{80}\text{W}_{20}$ dans H_2SO_4 1 M à 25°C et 100 mV/s. Potentiel de départ : 500 mV/ESH, balayage vers la borne inférieure de 50 mV/ESH

Nous pouvons envisager de tester la réactivité de ces nanoparticules à l'oxydation du monoxyde de carbone.

b. Adsorption – Oxydation du monoxyde de carbone :

Nous avons testé la capacité de ces nanoparticules à oxyder le monoxyde de carbone. Dans ce but, nous utilisons le même protocole que précédemment. La première phase pendant laquelle l'adsorption du monoxyde de carbone a lieu s'effectue en imposant un potentiel de 50 mV/ESH en barbotant du CO pur dans la solution pendant 3 minutes. Cette étape est suivie d'une phase de purge de la solution, le barbotage de CO est remplacé par un barbotage d'azote de manière à chasser le monoxyde de carbone dissous de l'électrolyte (le potentiel est maintenu à 50 mV/ESH). Finalement après 15 minutes de dégazage, le balayage vers les potentiels plus élevés débute afin de permettre l'oxydation du monoxyde de carbone adsorbé à la surface de l'électrode.

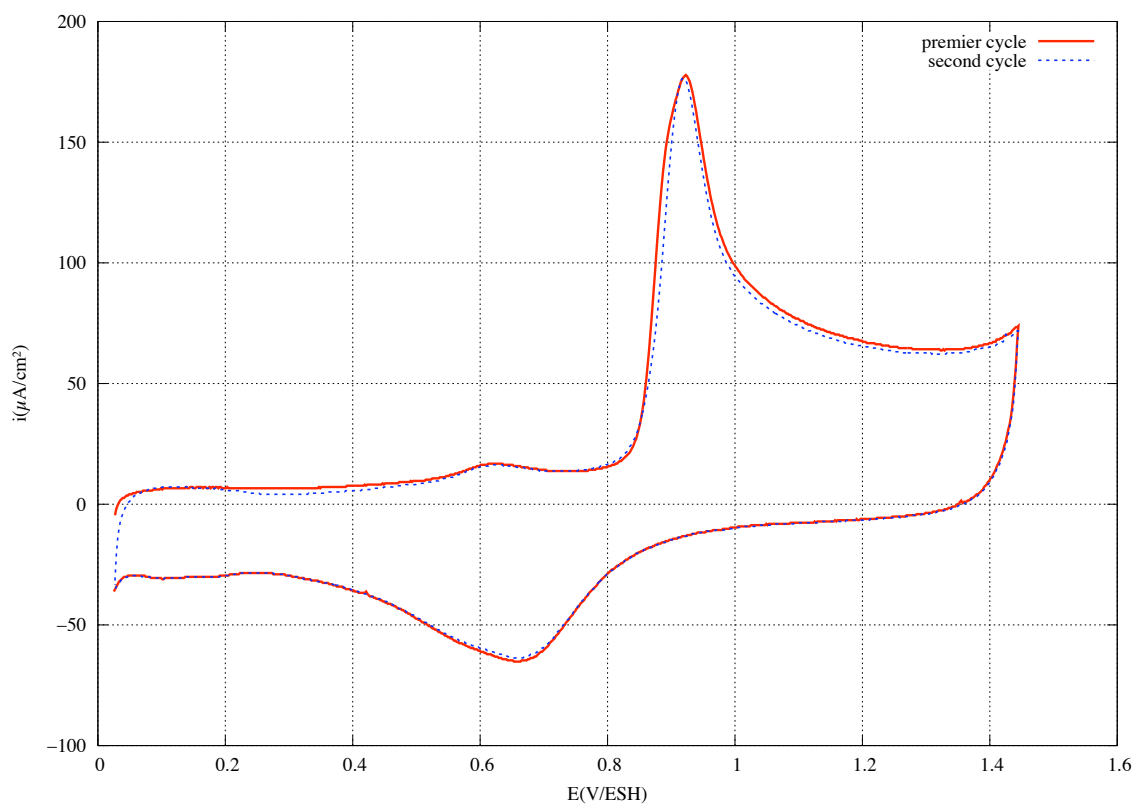


FIG. III.17: Adsorption - Oxydation du CO sur les particules d'alliage $\text{Pt}_{80}\text{W}_{20}$ dans H_2SO_4 1 M à 25°C et 50 mV/s. Potentiel de départ : 65 mV/ESH, balayage vers la borne supérieure de 1450 mV/ESH

Le voltampérogramme représenté figure III.17 nous permet de constater l'absence des UPD de l'hydrogène sur le platine, ce qui traduit bien le blocage des sites de la surface de l'électrocatalyseur par la molécule poison CO. L'oxydation du monoxyde de

carbone intervient vers 930 mV/ESH et le pic est centré sur 970 mV/ESH. Nous pouvons remarquer qu'au second cycle, nous oxydons encore pratiquement la même quantité de CO. Ceci s'explique par le fait que du monoxyde de carbone vient se réadsorber sur les sites de platine, la surface est à nouveau bloquée. Ce phénomène intervient probablement par l'adsorption de CO dissous présent dans l'électrolyte piégé par le réseau de porosité du Toray tandis que CO dissous en solution a été chassé par un barbotage d'azote. Si nous réalisons cette même expérience en augmentant la vitesse de balayage, nous observons un blocage partiel de la surface (figure III.18) :

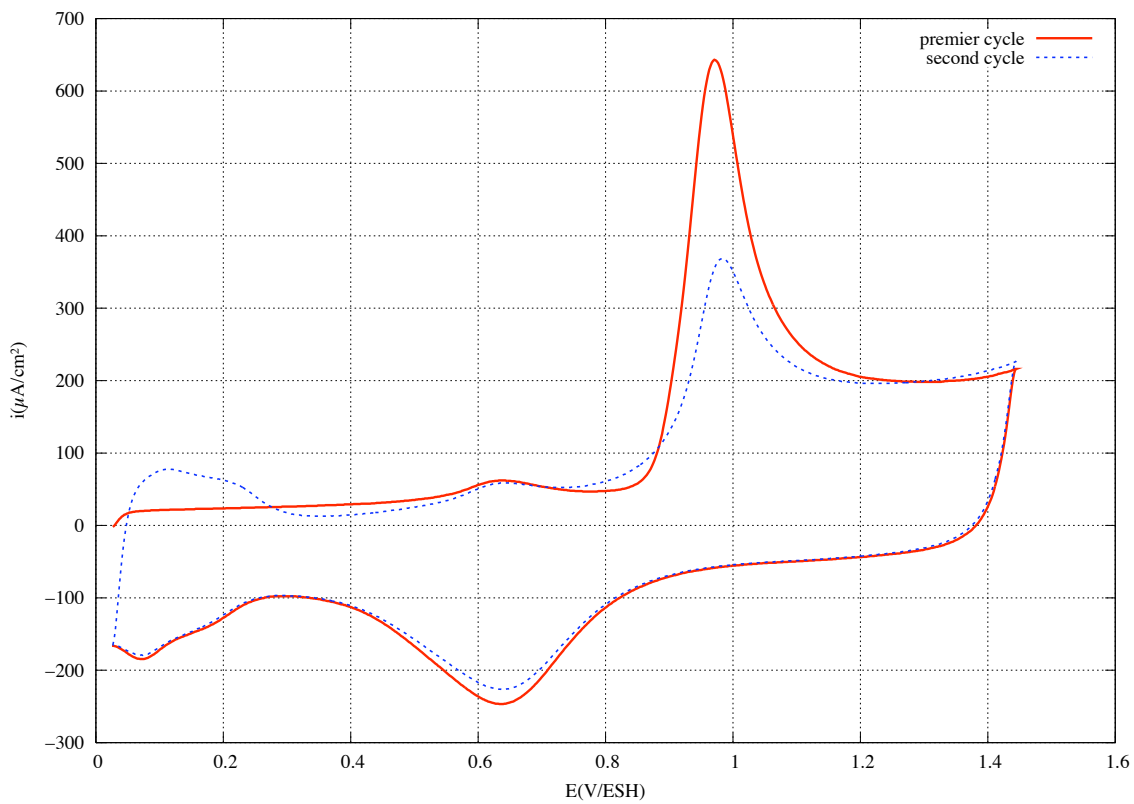


FIG. III.18: Adsorption - Oxydation du CO sur les particules d'alliage $\text{Pt}_{80}\text{W}_{20}$ dans H_2SO_4 1 M à 25°C et 200 mV/s. Potentiel de départ : 65 mV/ESH, balayage vers la borne supérieure de 1450 mV/ESH

La présence des UPD de l'hydrogène lors du second balayage (trait pointillé) indique clairement que la surface de l'électrocatalyseur n'est pas à nouveau bloquée en totalité. À 200 mV/s, le monoxyde de carbone, qui revient sur l'électrode par diffusion n'a pas le temps de recouvrir complètement la surface de celle-ci ; le second balayage présente, de ce fait, un pic d'oxydation du CO moins intense.

c. Microanalyse X :

Une caractérisation par microanalyse X de nos échantillons de nanoparticules d'alliage $\text{Pt}_{80}\text{W}_{20}$ nous a permis de constater une évolution des échantillons. La figure III.19 représente le spectre réalisé sur un échantillon de nanoagrégats avant toute caractérisation électrochimique alors que la figure 3.20 représente le spectre de ce même échantillon mais réalisé après avoir utilisé cet échantillon pour toute une série de manipulations électrochimiques (voltampérométrie cyclique sous azote et tests d'oxydation du monoxyde de carbone). Pour ces microanalyses réalisées sur la totalité de la surface de l'échantillon, nous pouvons constater une diminution de la quantité de tungstène dans l'échantillon après les manipulations électrochimiques. La dissolution du tungstène présent à hauteur de 25 at% dans les particules d'alliage déposées est telle que le matériau se rapproche alors de simples particules de platine. Le caractère platine très marqué de cet échantillon se retrouve dans la réponse électrochimique présentée figure III.18 l'oxydation du monoxyde de carbone intervient à un potentiel similaire à celui observé sur du platine pur massif (figure II.13).

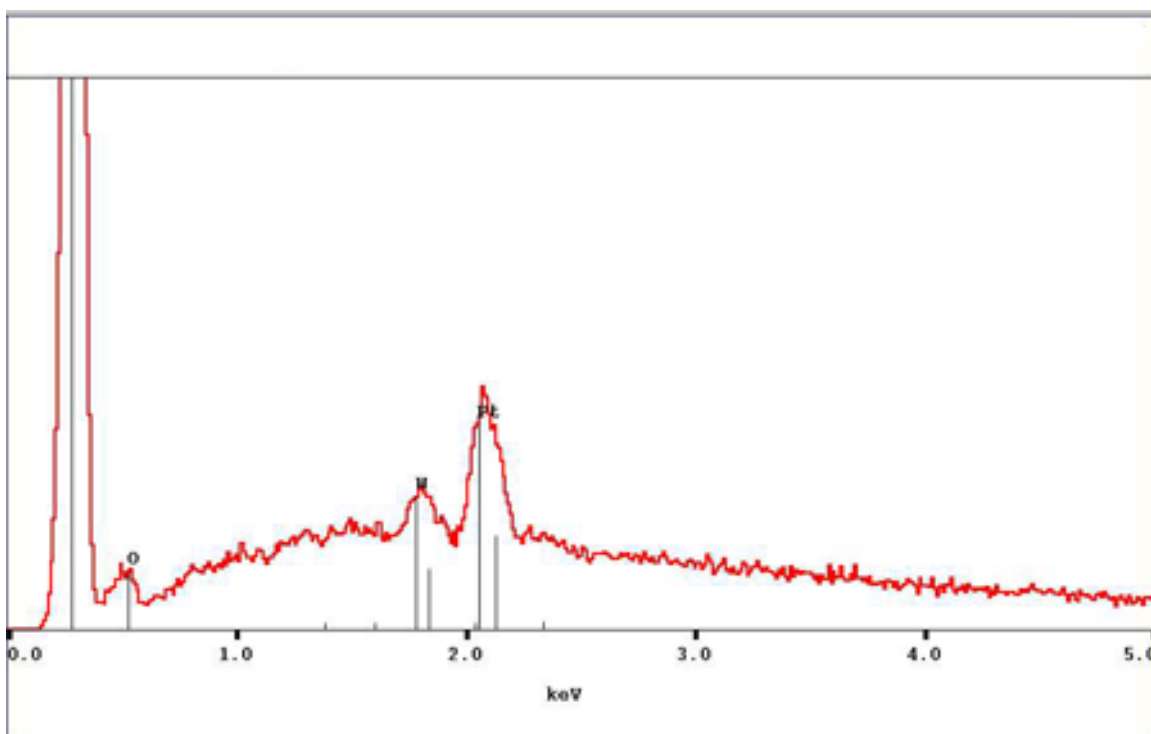


FIG. III.19: Spectre de microanalyse X réalisé sur $\text{Pt}_{80}\text{W}_{20}$ avant réduction électrochimique

Pour ces nanoparticules d'alliage, la dissolution constatée des oxydes WO_x présents en extrême surface est certainement corrélée à la conformation des agrégats (coins, arêtes

...), ainsi qu'au protocole électrochimique utilisé (cyclages). Cette instabilité de composition chimique de surface nous oriente vers l'étude des composites métal – oxydes.

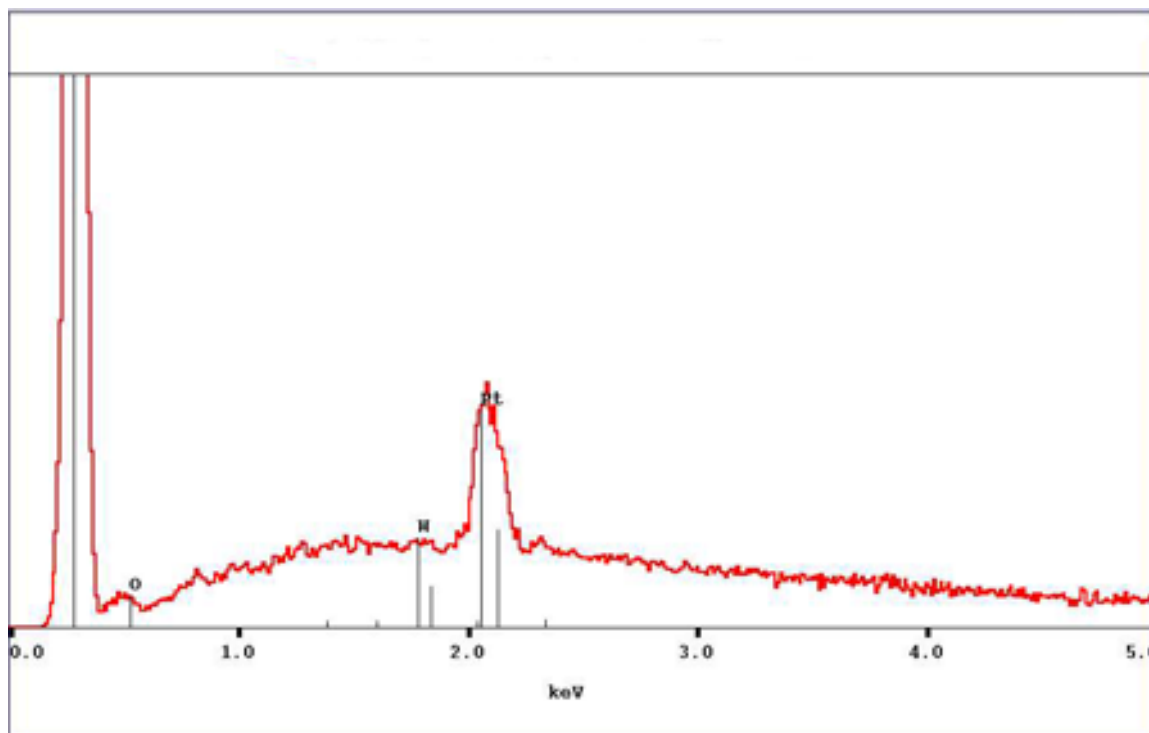


FIG. III.20: Spectre de microanalyse X réalisé sur $\text{Pt}_{80}\text{W}_{20}$ après réduction électrochimique

d. Chronoampérométrie :

La chronoampérométrie présentée figure III.21 a été effectuée à 80 mV/ESH dans H_2SO_4 1 M à 25°C et pour une vitesse de rotation de l'électrode égale à 1500 trs/mn. De 0 à 600 secondes, nous faisons barboter du dihydrogène pur dans l'électrolyte. Au temps $t = 600$ s, des impuretés sont introduites sous la forme de 90 ppm de monoxyde de carbone. Après 1200 secondes, nous coupons l'arrivée du monoxyde de carbone.

Les résultats obtenus en chronoampérométrie (figure III.21) font clairement apparaître que cet échantillon de nanoparticules d'alliage $\text{Pt}_{80}\text{W}_{20}$ ne présente pas de bonnes performances pour l'oxydation du dihydrogène en milieu pollué par le monoxyde de carbone. L'introduction de traces de CO dans le combustible induit une chute du courant d'oxydation franche et conduit à un blocage total de la surface par les molécules poisons de CO adsorbées sur les sites de platine. Au bout d'un temps très court d'environ 1000 secondes, le courant d'oxydation du dihydrogène est nul. De plus nous ne constatons pas d'évolution du courant d'oxydation lorsque l'arrivée de CO en solution est coupée : la surface de l'électrocatalyseur reste bloquée. Le comportement de ces nanoparticules

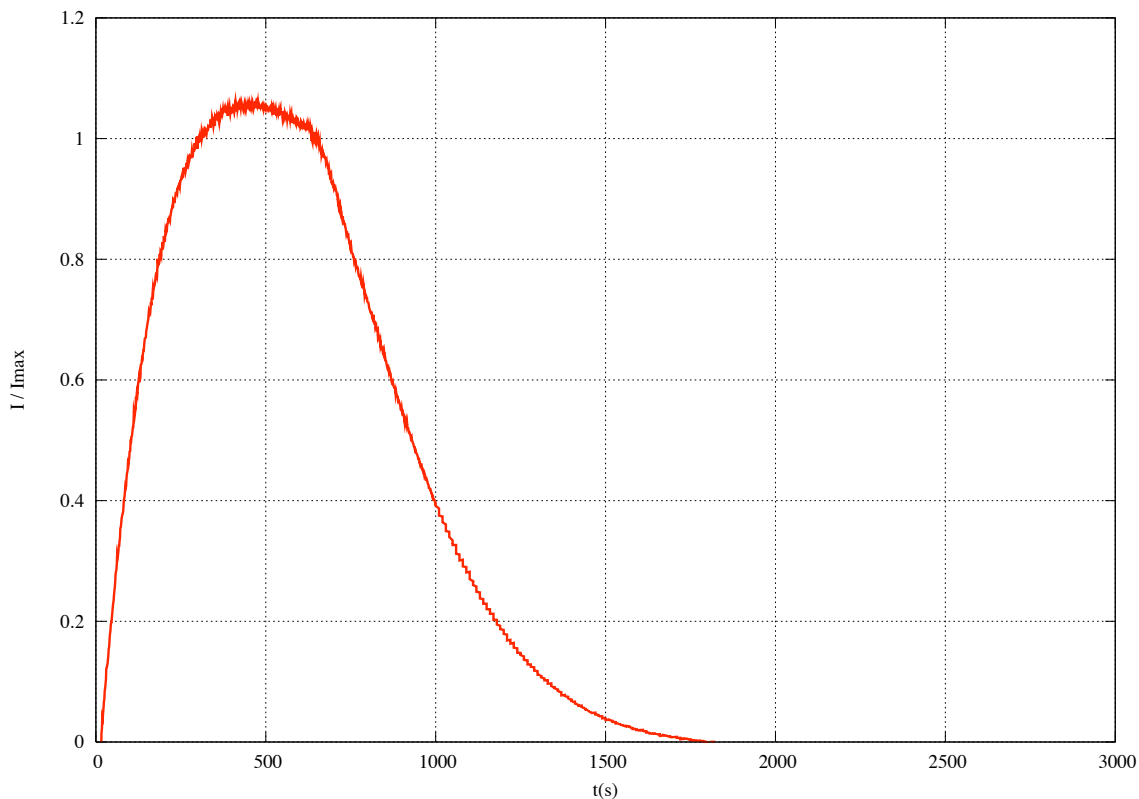


FIG. III.21: Chronoampérométrie sur les nanoparticules d'alliage $\text{Pt}_{80}\text{W}_{20}$ réalisée à 80 mV/ESH dans H_2SO_4 1 M à 25°C, 1500 trs/mn

d'alliage est comparable à des particules de platine pur, ce qui semble cohérent avec les résultats obtenus en voltampérométrie cyclique pour l'oxydation du monoxyde de carbone et semble être une conséquence directe de la dissolution du tungstène, détectée par microanalyse X. La chronoampérométrie fait aussi état du caractère platine très marqué de cet échantillon de nanoparticules d'alliage $\text{Pt}_{80}\text{W}_{20}$.

III.3 Électrochimie et Absorption X couplées :

L'adsorption du monoxyde de carbone sur les sites de platine d'un électrocatalyseur induit un blocage de la surface et inhibe la capacité du matériau à oxyder le dihydrogène. Comme cela a été évoqué dans le chapitre I, le développement de matériaux bimétalliques à base d'alliage de platine-ruthénium et platine-molybdène a permis de minimiser l'effet de la molécule CO [62, 33, 34, 45]. Les hypothèses probables qui ont été avancées dans ce premier chapitre mettent en avant soit un effet sur la structure électronique du platine à cause de la présence du second métal allié (Ru ou Mo) qui permettrait l'adsorption – dis-

sociation d'espèces oxygénées, soit un effet de promotion de l'oxydation du monoxyde de carbone par un mécanisme bifonctionnel qui mettrait en jeu le périmètre interfacial entre particules métalliques et oxydes réductibles [79]. Dans le cas précis d'un électrocatalyseur bimétallique à base de platine et de molybdène, le mécanisme bifonctionnel semble être responsable de l'effet promoteur induit par la présence du molybdène qui permet l'abaissement notable du potentiel d'oxydation du monoxyde de carbone par rapport au platine pur. Ce mécanisme met en jeu des oxydes de molybdène (probablement sous forme oxyhydroxydes [48]) qui jouent le rôle de réservoir d'oxygène pour permettre l'oxydation du CO en CO₂. Thermodynamiquement, le molybdène métal est oxydé dans la zone de potentiel de fonctionnement de l'anode de pile. Cet élément chimique devient donc le facteur déterminant dans le processus d'oxydation du monoxyde de carbone.

III.3.1 Objectif :

La spectroscopie d'absorption X, comme nous avons pu le voir dans la seconde partie du présent chapitre, est à la fois une sonde de l'ordre local et de la structure électronique de l'atome cible. Des modifications de la structure électronique d'un atome engendrent une modification de l'absorption X de l'atome sondé. Ces modifications sont visibles sur les spectres d'absorption X. Les mesures *ex situ* effectuées sur un échantillon de nanoparticules d'alliage Pt₈₀Mo₂₀ (élaborées par ablation laser) ont permis de révéler que le molybdène est présent sous la forme Mo^(+VI) (MoO₃). Ces mesures ont été réalisées pendant un temps d'acquisition relativement long (~30 mn). Toutefois il est possible de diminuer ce temps d'acquisition jusqu'à des valeurs inférieures à la minute (EXAFS rapide [112]). Il faut cependant veiller à compter suffisamment longtemps afin d'optimiser le rapport signal / bruit. Dans l'expérience que nous présentons ici, nous avons choisi d'utiliser l'EXAFS rapide *in situ* pour suivre l'évolution du degré d'oxydation du molybdène au cours d'une expérience électrochimique d'oxydation du monoxyde de carbone sur les nanoparticules d'alliage Pt₈₀Mo₂₀. Ainsi, nous pourrions suivre les éventuelles modifications électroniques et éventuellement structurales subies par les atomes de molybdène au cours du balayage en potentiel de l'électrode étudiée. Dans un premier temps, nous avons choisi de vérifier la validité d'une telle méthode en testant un matériau qui a fait l'objet de nombreuses études [72]. Il s'agit des nanoparticules d'alliage supportées Pt₈₀Mo₂₀, qui

sont élaborées par la société E-Tek. Ce choix nous a permis d'économiser nos propres échantillons peu nombreux, car difficiles à élaborer.

III.3.2 Expérience couplée :

Une étude en voltampérométrie cyclique en milieu acide sous atmosphère d'azote d'un dépôt de particules de $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}$ E-Tek fait apparaître vers 470 mV/ESH le pic d'oxydation caractéristique du couple $\text{Mo}^{(+IV)} / \text{Mo}^{(+VI)}$ (figure III.22), ainsi que les UPD de l'hydrogène à bas potentiels. La quantité de matière active étant plus importante, les pics sont clairement définis contrairement aux voltampérogrammes réalisés sur les nanoparticules élaborées par ablation laser (figure III.15 et III.16).

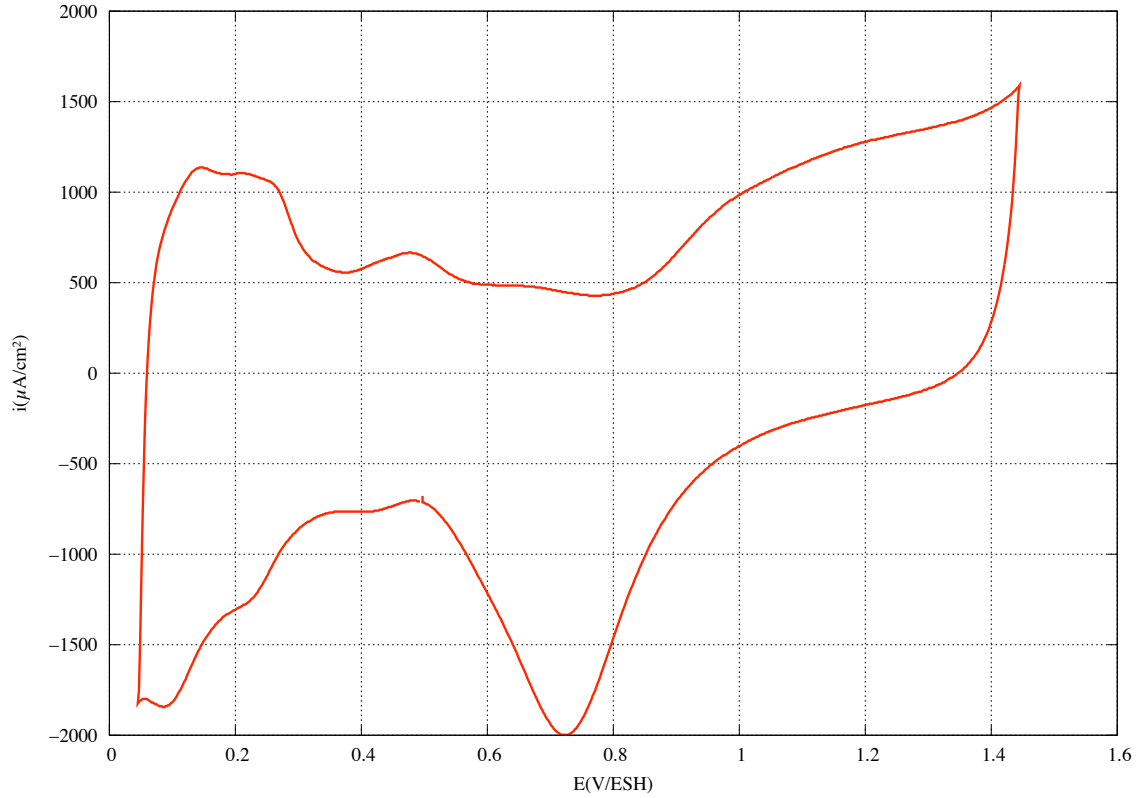


FIG. III.22: Voltampérométrie cyclique sur particules $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}$ E-Tek, 50 mV/s en milieu H_2SO_4 1 M à 25°C. Potentiel de départ : 500 mV/ESH, balayage vers la borne inférieure de 50 mV/ESH

Comme nous pouvons le voir sur la figure III.23, les spectres d'absorption X des oxydes MoO_2 et MoO_3 (mesures *ex situ*) sont nettement différents et reflètent une structure électronique et un environnement local propre à ces oxydes. Dans le cas des nanoparticules $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}$ E-Tek, en fonction du potentiel appliqué à l'électrode lors d'une

expérience *in situ*, nous devrions observer des évolutions dans la forme des spectres d'absorption.

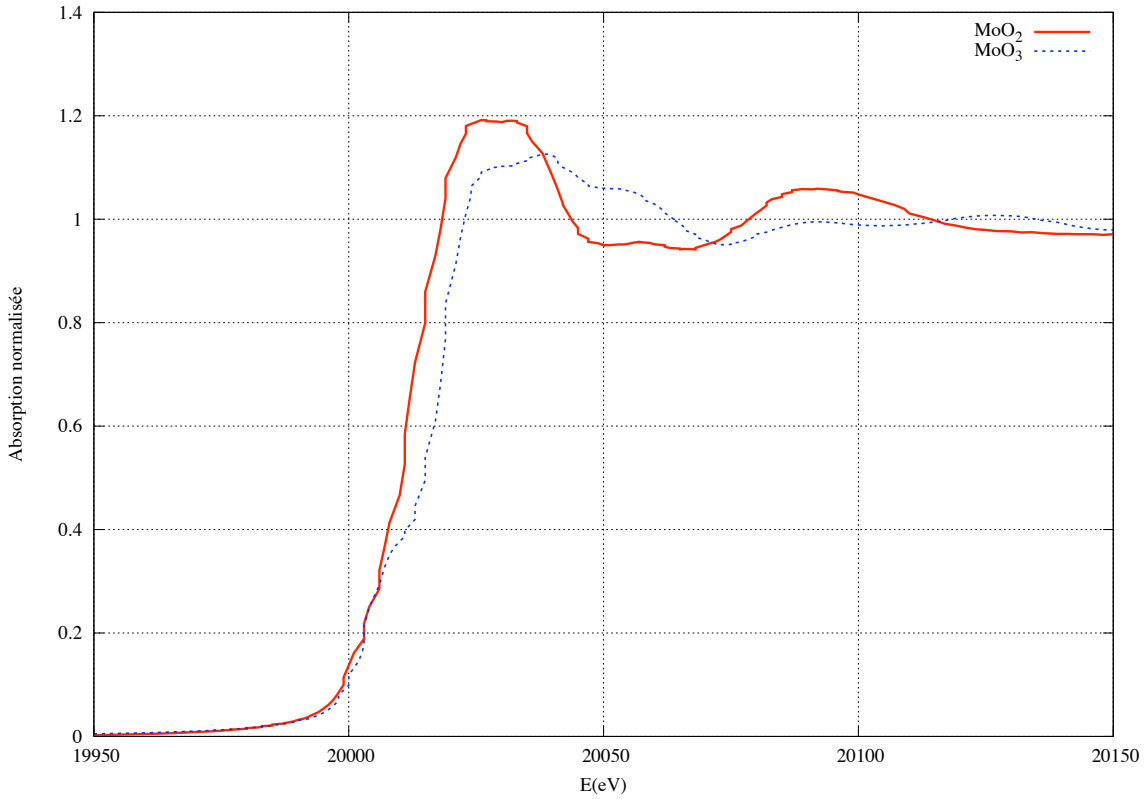


FIG. III.23: Spectres d'absorption X au seuil K du molybdène, mesures *ex situ*

L'expérimentation électrochimique se déroule selon le protocole suivant. Nous travaillons en demi-pile dans une cellule spécialement conçue pour permettre des mesures *in situ* en transmission comme en fluorescence, cellule décrite dans l'annexe I.2. Nous procédons en début d'expérience à l'adsorption de monoxyde de carbone sur la surface de l'électrocatalyseur. Pour ce faire, nous travaillons en milieu acide H_2SO_4 1 M. Le protocole expérimental est similaire à celui mis en œuvre lors des expériences d'adsorption – oxydation du monoxyde de carbone réalisé sur nos nanoparticules d'alliages. L'anode étudiée est portée à un potentiel de 50 mV/ESH, l'électrolyte saturé en CO circule pendant 3 minutes afin de créer un empoisonnement contrôlé de l'électrode. L'étape suivante consiste à effectuer un balayage vers les potentiels positifs (jusqu'à 1045 mV/ESH) de façon à oxyder le monoxyde de carbone adsorbé et à enregistrer simultanément *in situ*, en fonction du potentiel appliqué, les spectres XAS au seuil K du molybdène.

En voltampérométrie cyclique, l'évolution du potentiel de l'électrode impose d'acquies un nombre suffisant (bonne statistique de comptage) de spectres X dans un temps

relativement court. L'expérimentation couplée est conçue de telle sorte que le démarrage de l'acquisition des spectres d'absorption X correspond au démarrage du balayage en potentiel. Les deux acquisitions sont synchronisées. Le choix de 0,5 mV/s comme vitesse de balayage correspond à un juste compromis entre réponse du système électrochimique et durée d'acquisition d'un spectre (45 secondes). Sur la figure III.24, nous avons représenté la série de spectres d'absorption X enregistrés entre 50 et 720 mV/ESH. Pour une présentation claire, chaque spectre a été décalé d'une constante suivant l'axe des y. En première analyse nous ne constatons aucune évolution marquante sur la forme des spectres acquis.

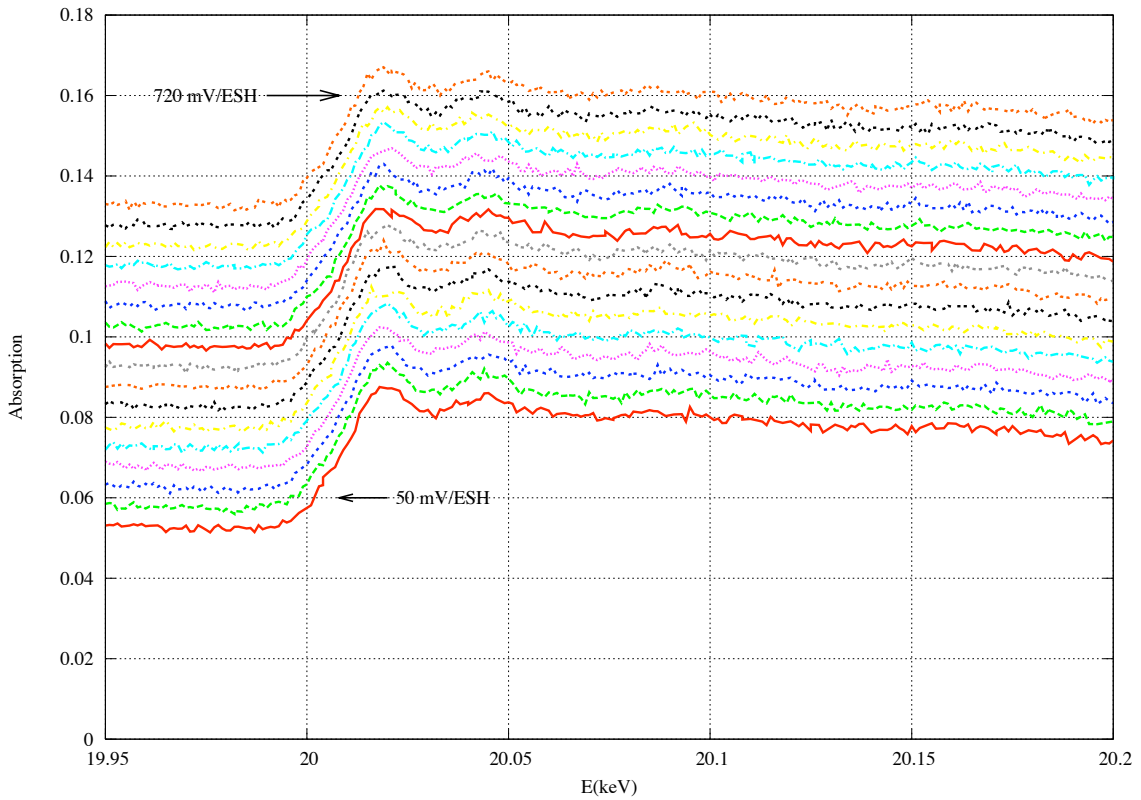


FIG. III.24: XAS rapide *in situ* (HClO_4 0,5 M) sur les nanoparticules $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}$ E-Tek, durée d'enregistrement d'un spectre : 45 s, vitesse de balayage : 0,5 mV/s, atmosphère d'azote

Dans le domaine de potentiel balayé (50 à 720 mV/ESH), nous devrions constater la réponse du couple $\text{Mo}^{(+IV)} / \text{Mo}^{(+VI)}$ observée par voltampérométrie cyclique (figure III.22) ce qui n'apparaît pas sur les spectres d'absorption X (figure III.24). Des particules cubo-octaédriques de tailles comprises entre 2 et 2,7 nm de diamètre possèdent un nombre d'atomes de surface proche du nombre d'atomes de volume.

Des phénomènes redox prenant place à l'interface de telles particules devraient engendrer une évolution dans la forme des spectres X acquis par EXAFS rapide dans la mesure ou la contribution des atomes de surface est suffisamment marquée pour engendrer une évolution notable des signaux EXAFS. Une hypothèse probable permettant d'expliquer la non évolution des spectres observées figure III.24 serait une taille importante des particules E-Tek.

Ceci nous a conduit à vérifier la taille de ces particules en réalisant une analyse par microscopie électronique en transmission. Les images obtenues sur ce matériau font apparaître une grande dispersion dans la distribution en taille des agrégats (figure III.25). Un comptage statistique sur une population significative de particules de $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}$ nous permet de préciser la taille moyenne de celles-ci qui se situe aux alentours de 5,5 nm (figure III.26). Des agrégats bimétalliques de cette taille ne permettent pas de mettre en évidence des réactivités de surface par absorption X du fait du rapport nombre d'atomes de surface / nombre total d'atomes.

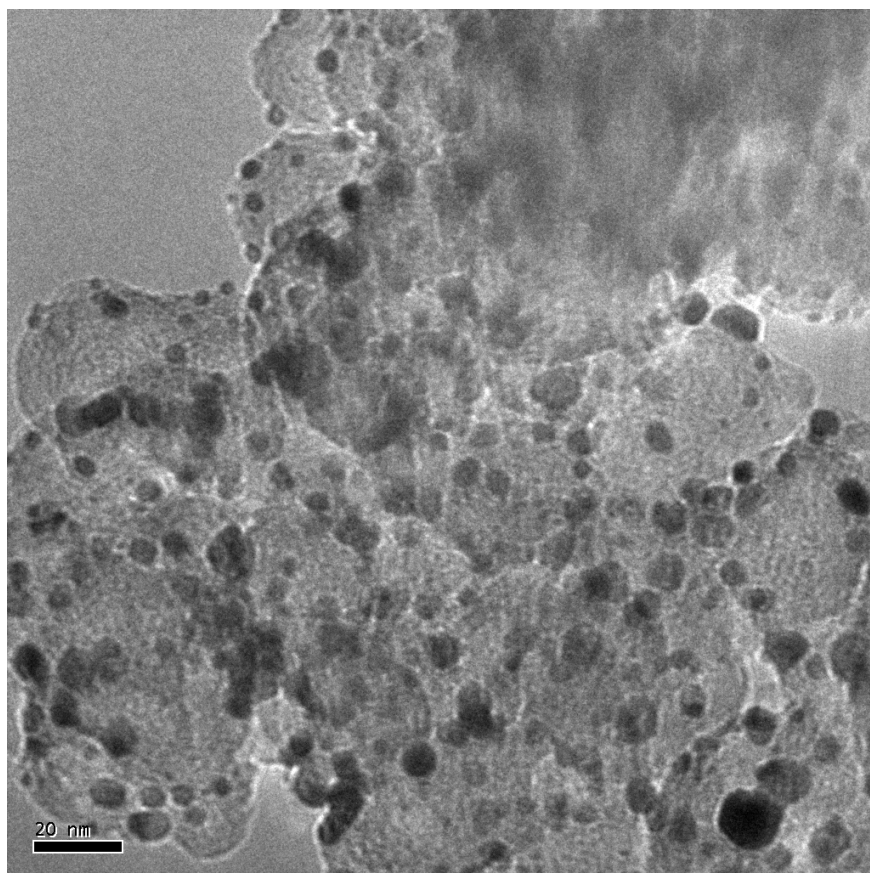
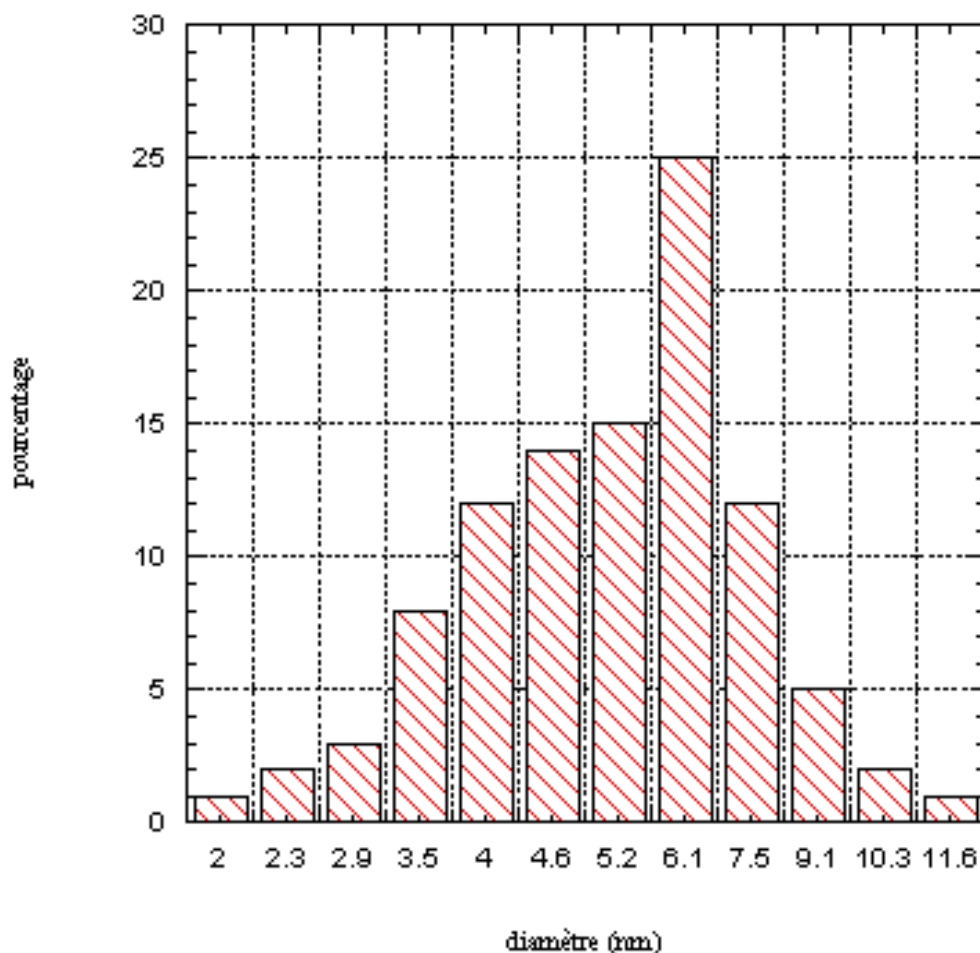


FIG. III.25: Image HRTEM des nanoparticules $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}$ E-Tek

FIG. III.26: Histogramme de répartition en taille des particules de Pt₈₀Mo₂₀ E-Tek

La comparaison des spectres d'absorption X pour les particules de Pt₈₀Mo₂₀ E-Tek avec le spectre d'absorption du molybdène métal (figure III.27) fait apparaître de fortes différences. Les oscillations de la zone EXAFS ne sont pas en accord, ce décalage traduit une différence dans l'environnement chimique local de l'atome de molybdène sondé. La comparaison proposée figure III.28 entre les parties EXAFS du spectre d'absorption X de notre alliage massif Pt₈₀Mo₂₀ et les particules supportées Pt₈₀Mo₂₀ E-Tek met en évidence une assez forte similitude entre les oscillations des deux matériaux. Nous pouvons en déduire que l'électrocatalyseur platine-molybdène E-Tek que nous avons utilisé pour ce test d'expérience d'électrochimie couplée à de la spectroscopie d'absorption X *in situ* se rapproche de notre alliage Pt₈₀Mo₂₀ massif. Néanmoins, le seuil d'absorption des nanoparticules Pt₈₀Mo₂₀ E-Tek présente un décalage vers les plus hautes énergies (figure III.29). Ceci semble indiquer la présence de nanoprecipités amorphes d'oxyde de molybdène, peut-être à l'intérieur des nanoparticules.

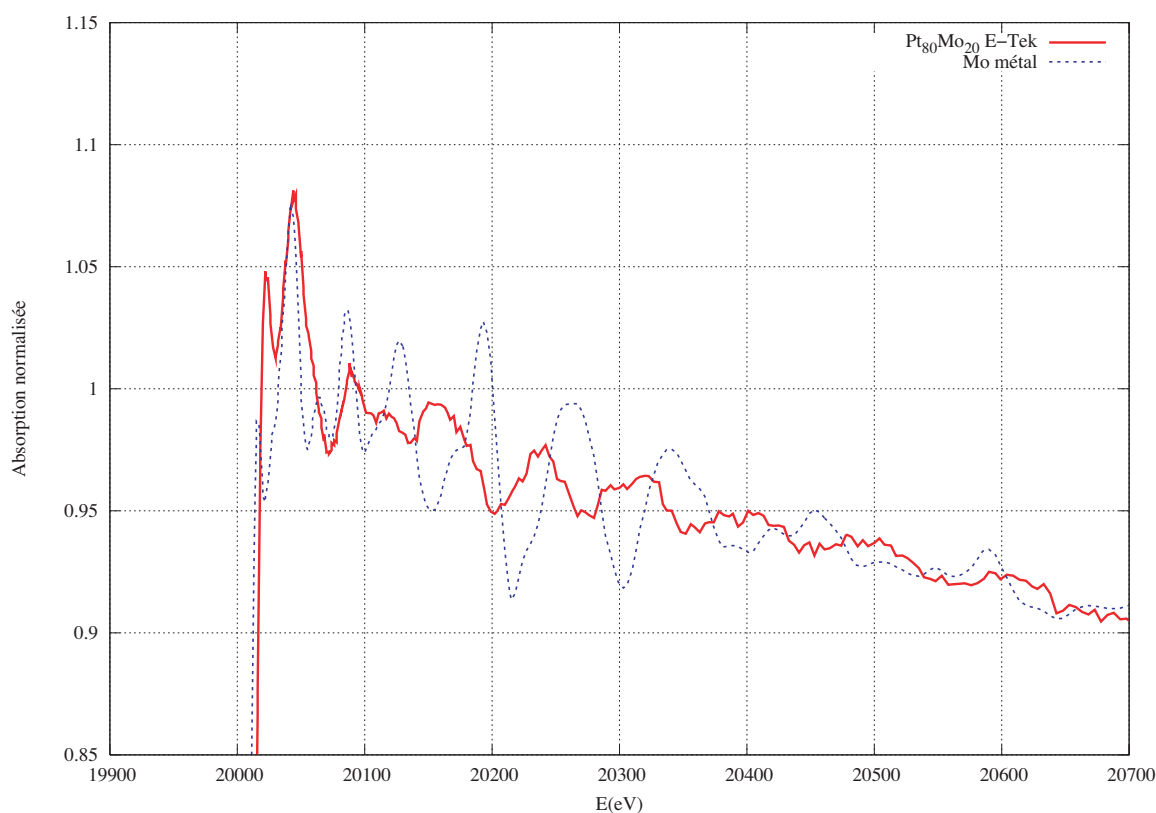


FIG. III.27: Spectres d'absorption X au seuil K du molybdène pour un échantillon de $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}$ E-Tek et le molybdène métal

Cette réponse de l'alliage, cumulée à la taille des particules (plusieurs milliers d'atomes) permet d'expliquer le fait que les spectres acquis en EXAFS rapide ne montrent pas d'évolution relative au pic voltampérométrique d'oxydation du molybdène observé en électrochimie. Ce pic correspondant à des réactions limitées à l'extrême surface des agrégats ne met en jeu qu'un très faible nombre d'atomes dans le cas de particules de cette taille. La contribution des atomes de surface au signal EXAFS sera faible en comparaison du signal produit par les atomes de volume.

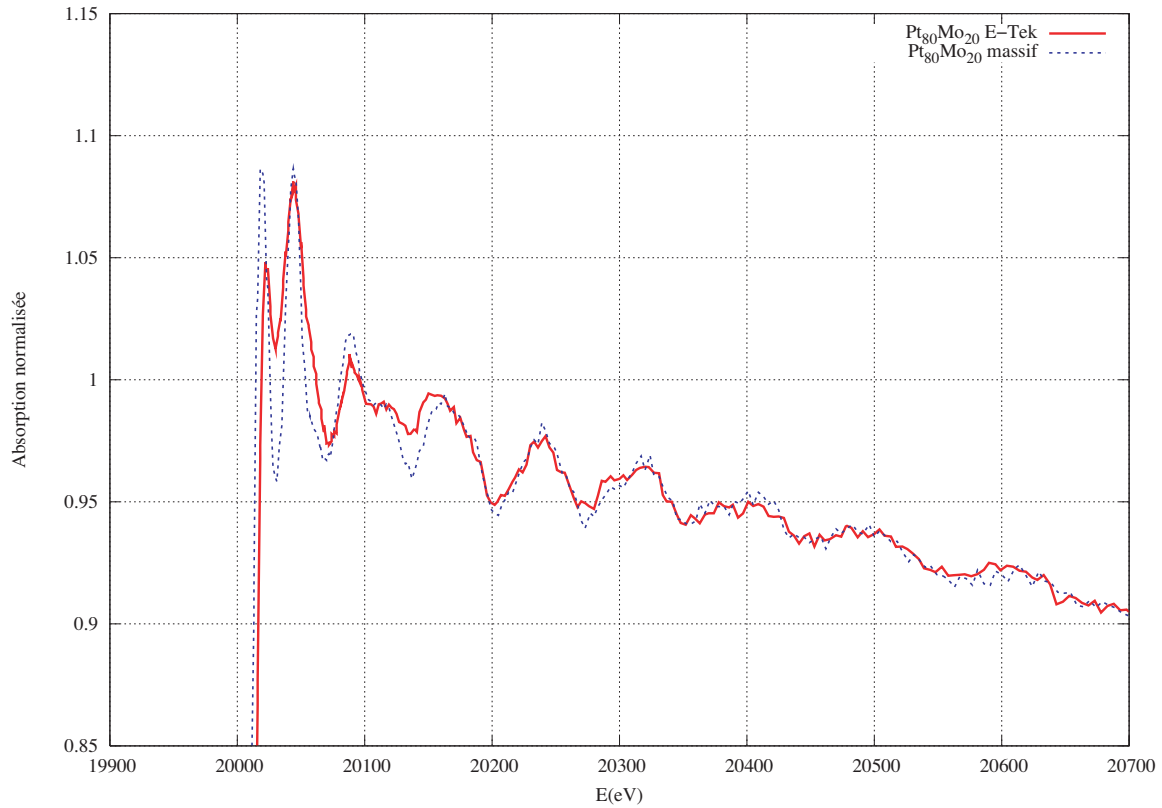


FIG. III.28: Spectres d'absorption X au seuil K du molybdène pour un échantillon de $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}$ E-Tek et l'alliage massif $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}$

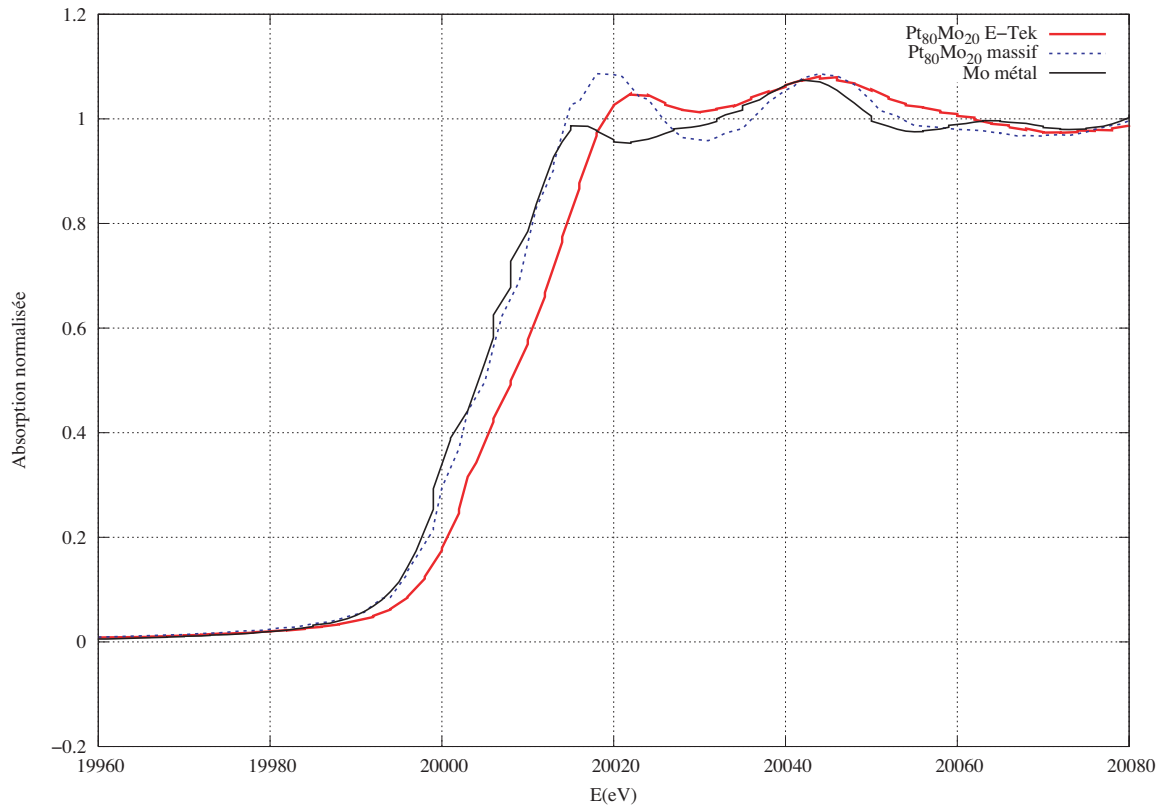


FIG. III.29: Spectres d'absorption X au seuil K du molybdène pour un échantillon de $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}$ E-Tek, de molybdène métal et d'alliage massif $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}$

Cette expérience préliminaire mettant en œuvre une méthodologie couplée électrochimie – caractérisation physique des matériaux d'électrode a nécessité le développement d'une cellule spécifique (Annexe I.2) et nous a permis de définir un protocole expérimental qu'il sera nécessaire d'affiner lors d'expériences ultérieures. Au plan de l'électrochimie, les particules Pt₈₀Mo₂₀ E-Tek ont fourni les résultats attendus. En revanche l'analyse du degré d'oxydation du molybdène électrocatalytiquement actif n'a pas été possible compte tenu de la taille de ces particules, plus importante que prévue. Deux expériences similaires ont été tentées sur nos deux seuls échantillons de Pt₈₀Mo₂₀ élaborés par ablation laser (épaisseur équivalente de 20 Å). Malheureusement, lors de la première, une perte de potentiel a détruit notre électrode. Les difficultés expérimentales rencontrées tant au plan de l'électrochimie qu'au plan de la spectroscopie ne nous ont pas permis d'obtenir des données pertinentes lors de la seconde expérimentation.

Conclusion :

L'étude de nanoparticules d'alliages Pt₈₀Mo₂₀ et Pt₈₀W₂₀ a nécessité l'emploi de la technique d'ablation laser, unique méthode permettant d'obtenir des agrégats d'alliage réputés homogènes. En outre, ce procédé d'élaboration permet un bon contrôle sur la taille des nano-objets élaborés, ce qui représente un facteur déterminant pour la capacité du matériau à fonctionner comme électrocatalyseur. Les caractérisations physiques réalisées ont confirmé la qualité des agrégats produits. Ceux-ci possèdent une taille proche de 2,5 nm, leur dispersion en taille reste faible. L'étude électrochimique a révélé, pour les nanoparticules de Pt₈₀W₂₀, des réponses catalytiques proches de celles du platine. Ce comportement pourrait s'expliquer par un effet médiocre du composant minoritaire du fait d'une dissolution partielle de celui-ci à l'interface électrode - électrolyte. La traduction naturelle de cet état est une faible réactivité vis-à-vis de l'oxydation du mélange H₂ + CO. Les résultats présentés dans ce troisième chapitre ne permettent pas de mettre en évidence un effet remarquable du second métal (W ou Mo) dans l'alliage considéré et pose le problème de la stabilité, en fonctionnement, de ces nanoparticules d'alliage. Pour la suite de l'étude, présentée dans le quatrième chapitre, nous avons choisi de développer des matériaux d'anode composites de type métal-oxydes utilisant ces deux métaux de transition. La dernière partie nous a permis de mettre en place les protocoles expérimentaux nécessaires aux expériences d'électrochimie couplées à la spectroscopie.

pie d'absorption X. Le couplage relativement complexe de ces deux techniques apparaît comme un moyen très intéressant permettant de relier directement le comportement de l'interface électrochimique à l'environnement cristallochimique, mais aussi à la structure électronique des matériaux constituant l'électrode étudiée. Une première série de tests effectués sur des particules de platine-molybdène (E-Tek) nous a permis de vérifier la faisabilité de telles expérimentations. Celles-ci restent cependant difficiles à mettre œuvre (nombreux paramètres à optimiser). Bien que les expériences prévues sur les nanoparticules d'alliages $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}$ et $\text{Pt}_{80}\text{W}_{20}$ n'aient pu, lors d'une première campagne d'essais, déboucher sur des résultats significatifs, il serait souhaitable de poursuivre ces travaux. En effet, le couplage spectroscopie d'absorption X – électrochimique reste une technique puissante de caractérisation des phénomènes mis en jeu à l'interface électrode – électrolyte lors de l'oxydation du monoxyde de carbone.

Chapitre IV

Étude des nanoparticules de Pt-WO_x et Pt-MoO_x

Introduction

Comme le précise la littérature sur le sujet, les nanoparticules d'alliages bimétalliques, notamment les alliages platine-ruthénium, constituent un axe de recherche sur les matériaux d'anodes insensibles à l'empoisonnement par le monoxyde de carbone.

Une seconde approche que nous avons choisi d'examiner consiste à réaliser des matériaux « composites » à base de particules de platine et d'oxydes de métaux de transition.

Dans le cas de notre étude nous avons choisi d'élaborer deux matériaux d'anode, à base d'oxydes de molybdène d'une part et d'oxydes de tungstène d'autre part. La méthode de synthèse de ces électrocatalyseurs met en œuvre successivement : la technique d'imprégnation de sels de tungstène ou de molybdène sur carbone ; l'oxydation thermique de ces sels pour la formation des oxydes métalliques supportés sur carbone ; la technique d'imprégnation de ces oxydes supportés sur le carbone par des composés du platine ; l'électroréduction de ces composés du platine pour l'élaboration des nanoparticules de platine sur oxydes. La démarche que nous adoptons portera donc sur la synthèse de nanoparticules d'électrocatalyseurs de type « composite métal-oxydes ». Après avoir présenté les techniques d'élaboration de ces nouveaux électrocatalyseurs, nous nous intéresserons à leur caractérisation physique puis, en dernier lieu, nous aborderons l'étude de leur comportement électrochimique afin de tester leurs performances réelles vis-à-vis de l'oxydation du monoxyde de carbone.

IV.1 Élaboration :

Dans le domaine des électrocatalyseurs d'anodes acceptant des traces de monoxyde de carbone, les recherches sur les nanoparticules d'alliages platine - molybdène tendent à indiquer que l'influence du second métal sur les propriétés électroniques du platine restent faibles. Toutefois, les études réalisées [72, 73] sur des nanoparticules d'alliages de platine-molybdène ont permis de constater, en regard du platine pur, que ce matériau possède une meilleure tolérance au monoxyde de carbone. À l'inverse des alliages platine – ruthénium, certains auteurs mettent en avant pour les alliages platine – molybdène, la très faible contribution d'un effet de structure électronique vis-à-vis de l'oxydation du CO. Les résultats obtenus sur la réactivité d'électrocatalyseurs à base de nanoparticules d'alliage Pt_xMo_y militent pour un phénomène de bifonctionnalité [48, 75], le molybdène oxydé cédant son oxygène au CO (libérant ainsi une partie de la surface du platine pour l'oxydation de H₂) et se réoxydant par voie électrochimique au potentiel de l'anode à hydrogène. Nous avons choisi d'élaborer un matériau composite Pt-MoO_x dans l'espoir d'optimiser cet effet, et ainsi de confronter notre approche (élaboration, tests électrochimiques...) avec celles disponibles dans la littérature.

La synthèse d'un composite à base de tungstène (Pt-WO_x) s'impose du fait de la capacité du tungstène à se reoxyder au potentiel de fonctionnement d'une anode de PEMFC. Bien que nous n'ayons pu mettre en évidence un effet d'alliage positif du tungstène sur le platine lors de l'étude des particules d'alliage Pt₈₀W₂₀, les recherches effectuées sur un matériau de type PtWO_x notamment PtWO₃ [5, 6] révèlent que l'hypothèse d'une oxydation du monoxyde de carbone par le biais d'un mécanisme de type bifonctionnel est fortement probable.

Nous avons choisi d'explorer une voie peu envisagée pour la synthèse de nanoparticules supportées. Notre protocole d'élaboration comporte diverses étapes d'imprégnation, d'oxydation thermique, et de réduction électrochimique qui conduit, in fine, à l'obtention d'un électrocatalyseur d'anode de PEMFC. À ce niveau, nous allons détailler les différentes étapes du processus de synthèse des électrocatalyseurs composites à base d'oxydes de tungstène ou d'oxydes de molybdène.

IV.1.1 Le support carboné :

Le support carboné que nous avons utilisé est du Vulcan XC72R de la marque Cabot. Il s'agit d'un noir de carbone issu de la combustion incomplète d'hydrocarbures. Les noirs de carbone sont constitués d'agrégats de particules qui présentent des pores de différentes tailles, ce qui les rend particulièrement adaptés à l'imprégnation [113, 114].

Les poudres de carbone qui sont utilisées dans les électrodes de pile à combustible basse température présentent une aire spécifique, c'est-à-dire l'aire réelle d'un gramme de poudre, de l'ordre de 300 à 500 m²/g. Le Vulcan XC72R que nous utilisons présente une aire spécifique proche de 350 m²/g. Selon la méthode de synthèse de ces poudres, leur composition peut varier faiblement. Cependant les noirs de carbone sont composés entre 90 à 99% de carbone, le reste des constituants étant de l'oxygène, de l'hydrogène et du soufre [111].

De la même manière que pour le Toray paper utilisé lors de l'étude des nanoparticules d'alliage Pt₈₀W₂₀ et Pt₈₀Mo₂₀, des groupements fonctionnels oxygénés sont présents à la surface du carbone. Nous pouvons distinguer les groupements acides (figure IV.1), des groupements basiques (figure IV.2).

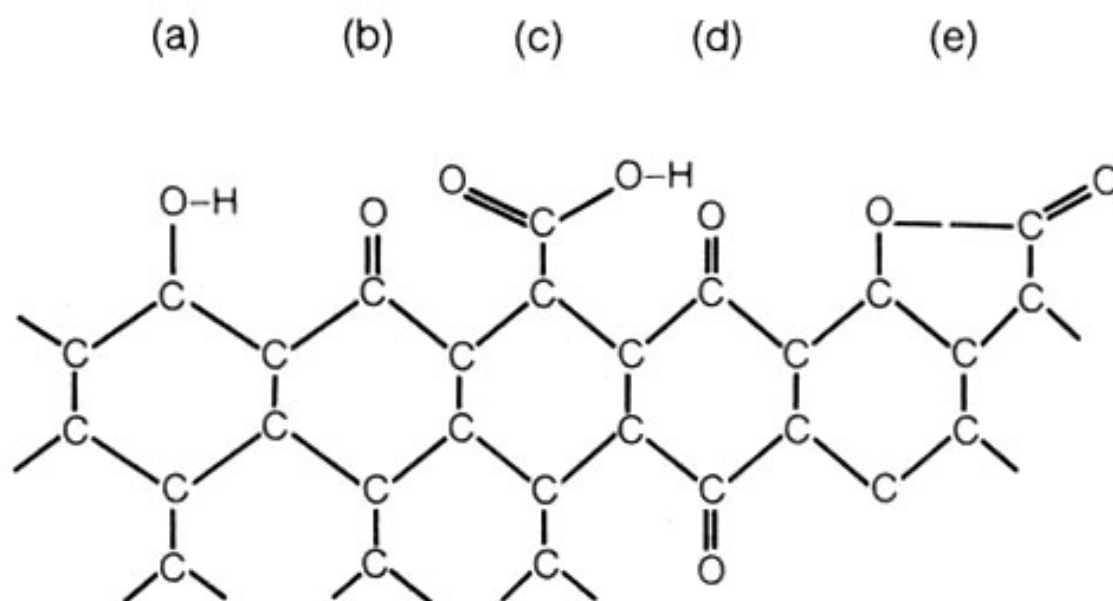


FIG. IV.1: Schéma représentant les différents groupements fonctionnels oxygénés acides présents sur une surface de carbone, (a) phénol, (b) carbonyle, (c) carboxyle, (d) quinone, (e) lactone [111]

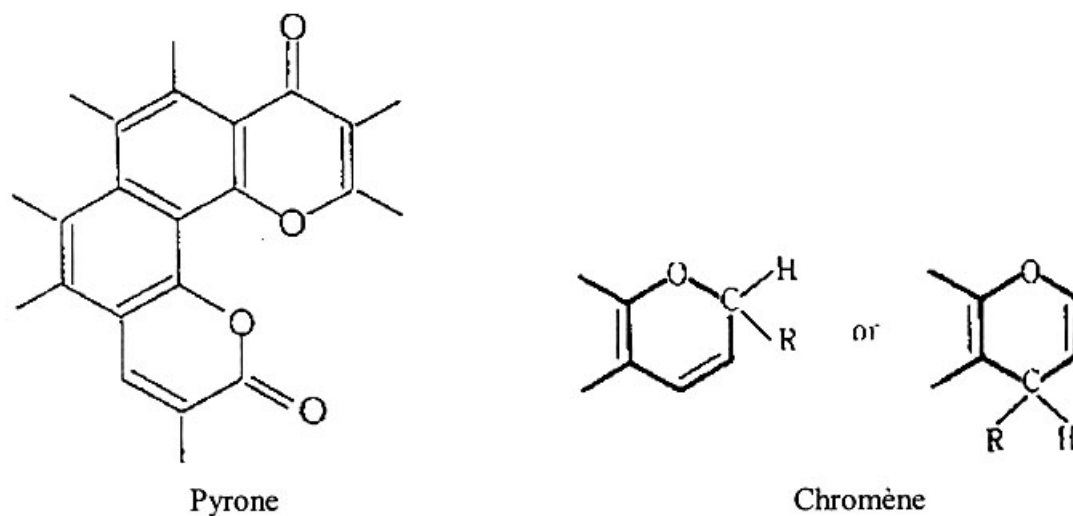


FIG. IV.2: Schéma des différents groupements fonctionnels oxygénés basiques présents à la surface du carbone [115, 116]

Le caractère hydrophile des carbones est gouverné par leur acidité : plus ils sont acides et plus ce caractère hydrophile est prononcé. De plus, l'augmentation du nombre de groupements oxygénés en surface diminue la fraction massique de H_2PtCl_6 qui peut s'adsorber à la surface de la poudre. Différents types de traitements sont envisageables pour agir sur le nombre et la nature des fonctions de surface.

Nous avons choisi de réaliser un traitement thermique à $930^\circ C$ sous atmosphère de CO_2 . Les groupements oxygénés s'oxydent entre 100 et $1200^\circ C$ (tableau IV.1 et tableau IV.2). Le traitement à $930^\circ C$ permet donc, par une oxydation ménagée, de nettoyer la surface du carbone. Il a en outre la particularité de ne pas modifier la morphologie initiale de la poudre [117].

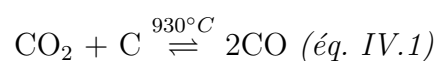
Groupements	Carboxyles	Anhydrides	Lactones	Phénols	Carbonyles
Produit désorbé	CO_2	$CO + CO_2$	CO_2	CO	CO
Température de décomposition	100-400°C	350-630°C	190-650°C	600-700°C	700-900°C

TAB. IV.1: Produits et intervalles de température de décomposition des groupements acides obtenus par désorption thermo programmée (TPD) [118]

Groupements	Basiques	Neutres -C-O-O-O-C-	Carbonyle
Produit désorbé	CO + CO ₂	CO ₂	CO
Température de décomposition	900-1200°C	500-600°C	700-900°C

TAB. IV.2: Produits et intervalles de température de décomposition des groupements basiques et neutres obtenus par désorption thermo programmée (TPD) [118]

La réaction du dioxyde de carbone avec la surface de carbone se fonde sur l'équilibre de Boudouard (équation IV.1).



Cette réaction consomme une partie du carbone en surface, un optimum de perte de masse se situe vers 27 % [119]. Pratiquement, une petite quantité de Vulcan XC72R est introduite dans un four tubulaire horizontal à 930°C pendant 1 heure, puis la poudre de carbone subit une trempe à température ambiante sous gaz neutre.

Ainsi activée, non seulement la poudre de carbone présente une aire spécifique un peu plus importante du fait de l'augmentation de la rugosité du matériau, mais surtout la diminution du nombre de groupements oxygénés de surface la rend plus apte à adsorber les anions contenant les métaux considérés.

IV.1.2 Première étape : l'imprégnation de la poudre de carbone par les sels de tungstène ou de molybdène

La technique d'imprégnation que nous utilisons est la méthode la plus généralement utilisée pour préparer des électrocatalyseurs supportés sur carbone et plus particulièrement pour l'élaboration de nanoparticules de platine pur ou allié.

Cette première étape consiste à imprégner la poudre de carbone activée (Vulcan XC72R) avec des sels de molybdène ou de tungstène. Nous avons choisi pour nos expériences des sels métalliques sous forme de tungstate d'ammonium pentahydraté et de molybdate d'ammonium tetrahydraté :

- [(NH₄)₁₀O₄₁W₁₂,5H₂O] (Aldrich)
- [(NH₄)₆O₂₄Mo₇,4H₂O] (Aldrich)

Dans une première étape, l'objectif consiste à obtenir un oxyde Mo_x supporté sur la poudre de carbone. Cet oxyde supporté, WO_x/C ou MoO_x/C, sert alors de matériau de départ à la seconde imprégnation qui a pour but l'adsorption de sels de platine en vue d'une réduction électrochimique.

Nous avons choisi de développer des électrocatalyseurs présentant un chargement massique en métal de 30 % par rapport à la masse totale du catalyseur. De plus, pour nous rapprocher des matériaux habituellement étudiés dans la littérature est dont le comportement est déjà bien connu, nous avons fixé les rapports platine – oxyde métallique à 75-25. Nos objectifs de chargement sont donc les suivants :

$$m_{\text{métal}} / (m_{\text{carbone}} + m_{\text{oxyde}} + m_{\text{platine}}) = m_{\text{métal}} / m_{\text{totale}} = 0,3$$

catalyseur du type Pt₇₅-(WO_x)₂₅/C ou Pt₇₅-(MoO_x)₂₅/C

Nous pouvons ainsi calculer les quantités de matières à prélever pour obtenir les matériaux dans ces proportions.

Dans la pratique, l'imprégnation par les sels de tungstène et de molybdène, se fait à partir de solutions aqueuses de concentration 3.10⁻² M ou 3.10⁻³ M (en fonction de la quantité de métal souhaitée).

Une faible quantité de Vulcan XC72R activé (10 à 30 mg) est mise en solution avec le sel métallique désiré. L'ajout d'un faible volume d'isopropanol (1 ou 2 mL) permet d'améliorer la mouillabilité du substrat. Ce mélange est homogénéisé aux ultrasons pendant une durée de 60 minutes de façon à s'assurer d'une parfaite dispersion de la poudre de carbone dans la solution. Par la suite, la solution est maintenue en mouvement par une agitation mécanique légère et constante (agitateur magnétique). Cette agitation permet de maintenir la poudre de carbone en suspension dans la solution et améliore le contact poudre – sel métallique. Au bout de 48 heures, l'agitation est arrêtée et nous procédons à la récupération de la poudre par décantation et séchage par évaporation du mélange.

IV.1.3 Oxydation thermique des tungstates ou molybdates

À ce stade de l'élaboration, nous avons une poudre sèche de carbone imprégnée par les anions tungstate ou molybdate. Afin de réaliser une oxydation complète des sels métalliques, nous pratiquons un traitement thermique sous air à 200°C pendant 2 heures. À la fin de ce traitement, nous obtenons très certainement un oxyde métallique MoO_x ou WO_x supporté sur de la poudre de carbone.

Ce matériau intermédiaire d'oxydes supportés, conducteurs électroniques, sert de point de départ à la seconde imprégnation qui a pour but de permettre aux sels de platine de s'adsorber avant la réduction par voie électrochimique.

IV.1.4 Imprégnation par l'acide hexachloroplatinique :

L'imprégnation de la poudre de carbone par l'acide hexachloroplatinique H₂PtCl₆ est une méthode usuelle pour réaliser des nanoparticules de platine. La mise en présence de l'acide H₂PtCl₆ et de noir de carbone permet aux anions PtCl₆²⁻ de se fixer dans les pores de la matrice carbonée. L'évaporation de la solution précipite l'acide dans la structure poreuse du substrat. Une fois adsorbés, les anions peuvent être réduits de différentes manières. Les deux méthodes les plus communément employées sont la réduction chimique par l'ajout d'un réducteur du type NaBH₄ ou la réduction à chaud (400°C) par action directe du dihydrogène.

Nous avons choisi de réaliser la réduction du sel de platine adsorbé par voie électrochimique. Cette technique, par un pilotage optimisé des étapes d'électroréduction, permet un bon contrôle de la taille des particules synthétisées.

Pour cette seconde phase d'imprégnation, le protocole est sensiblement le même que lors de la première étape : une quantité donnée d'oxyde métallique supporté MoO_x/C ou WO_x/C est prélevée et mélangée à une solution aqueuse d'acide hexachloroplatinique. De la même manière, un faible volume d'isopropanol (1 à 2 mL) est ajouté au mélange pour assurer une bonne mouillabilité. Le mélange est de nouveau homogénéisé aux ultrasons, puis soumis à une légère agitation pendant un minimum de 48 heures. À la fin de cette période d'imprégnation, la poudre de carbone est récupérée par décantation et séchée par évaporation (passage dans une étuve). Cette nouvelle poudre imprégnée par les sels de platine ne subit pas de traitement thermique. Cependant, afin de pouvoir effectuer la

réduction électrochimique, nous devons procéder à la réalisation d'une solution de dépôt qui permettra de mettre en place une couche active à la surface de l'embout d'électrode tournante (une couche active d'anode de pile à combustible à membrane serait réalisée de manière similaire). Pour cela nous réalisons un mélange poudre de MO_x/C imprégnée par les sels de platine et Nafion® soluble. Le mélange est effectué dans les proportions suivantes :

- 50 mg de poudre de carbone,
- 1 g de solution de Nafion à 5 % en masse dans l'alcool,
- 5 mL d'eau ultrapure.

Ce mélange est homogénéisé pendant 30 minutes aux ultrasons et peut alors être déposé à la surface d'un embout d'électrode tournante (surface en carbone vitreux). L'embout subit de nouveau un passage à l'étuve à 50-60°C pendant 12 heures pour permettre une évaporation lente des solvants. La dernière étape avant la réduction électrochimique consiste à reconstituer le Nafion® en effectuant un recuit à 150°C sous air pendant 15 minutes.

IV.1.5 Réduction électrochimique :

La dernière étape du protocole d'élaboration concerne l'électroréduction des sels de platine. Cette étape est gouvernée par les lois de l'électrocristallisation qui consistent à former une phase solide supportée, à partir d'espèces en solution.

Dans notre cas, l'apport de matière ne se fait pas par l'électrolyte, les espèces électroactives étant déjà adsorbées à la surface de l'électrode. La nucléation et la croissance des particules seront liées uniquement à la diffusion superficielle de ces espèces. De plus, sans apport de matière, la sursaturation à l'électrode qui conditionne la nucléation des germes diminuera avec l'épuisement des espèces. Enfin, la réduction des sels de platine est concurrencée par la réduction du proton sur le platine métal. Au fur et à mesure de la nucléation du platine, la proportion du courant relatif à la réduction des protons va croître. Ce phénomène a aussi pour conséquence de bloquer des sites de croissance par le dihydrogène formé.

Pour la réduction des complexes de platine adsorbés à la surface du carbone, nous avons choisi d'utiliser un régime en courant pulsé que l'on nommera « dépôt in-

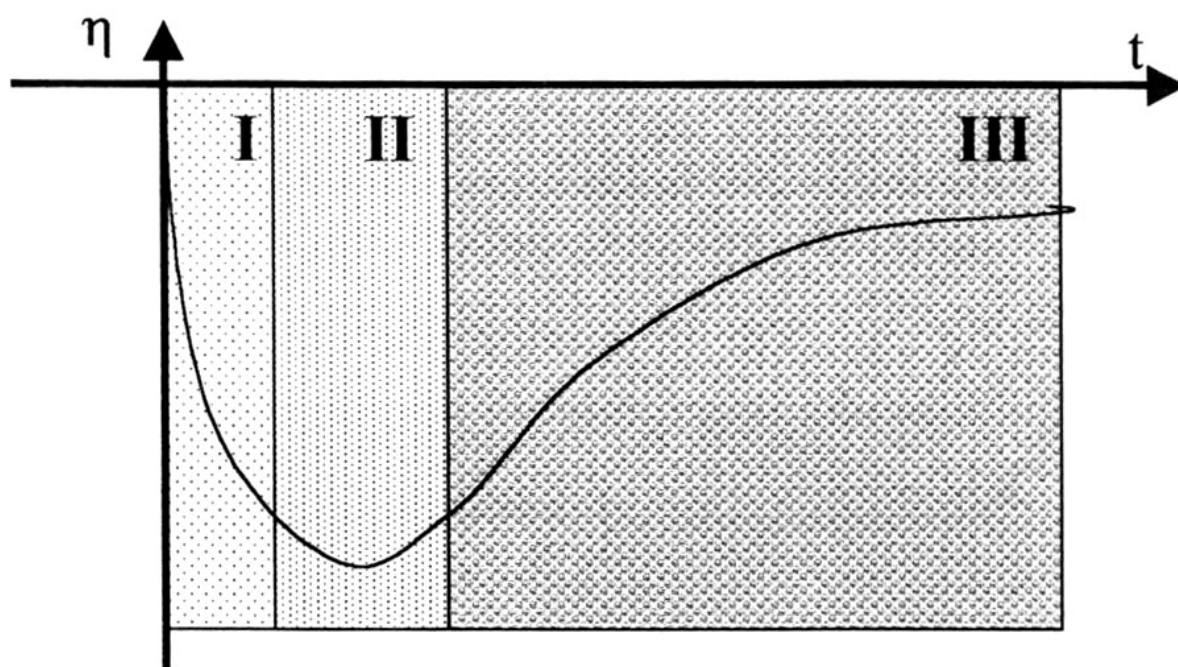


FIG. IV.3: Forme théorique de la réponse transitoire $E = f(t)$ d'un dépôt à partir d'un sel en solution

tentiostatique » (régime utilisable à l'échelle quasi-industrielle, contrairement au régime potentiostatique).

Il est relativement difficile par la mise en œuvre de la méthode intentiostatique de discerner les différentes étapes de l'électrocristallisation. Cependant dans le cas d'un dépôt à partir d'espèces en solution et en l'absence de dégagement parasite de dihydrogène, nous pouvons relever 3 domaines distincts (figure IV.3) :

I : charge de la double couche et début de la réduction des ions métalliques

II : maximum témoignant de la nucléation des particules

III : croissance des germes suivie du palier de diffusion

La présence d'un maximum au-delà de la charge de double couche signe l'existence d'un phénomène de nucléation. Cependant la séparation entre la croissance des germes et la limitation par la diffusion des sels précurseurs de platine semble difficilement discernable. D'un point de vue théorique [120, 121], pour réduire la taille des particules et augmenter leur nombre, le dépôt électrochimique idéal consiste en : une première impulsion de forte amplitude et de durée courte ayant pour unique but la nucléation d'un

grand nombre de germes; une seconde impulsion de faible amplitude ayant une durée plus longue de façon à faire croître tous les germes de manière homogène.

Dans un premier temps, l'échantillon est soumis à une impulsion de courant de forte densité, -500 mA/cm^2 pendant 0,1 seconde ce qui conduit à une valeur du courant imposé d'environ -100 mA pour notre électrode de 5 mm de diamètre. La réponse en potentiel de la surface d'un échantillon de $Pt-WO_x/C$ en fonction du temps est présentée figure IV.4.

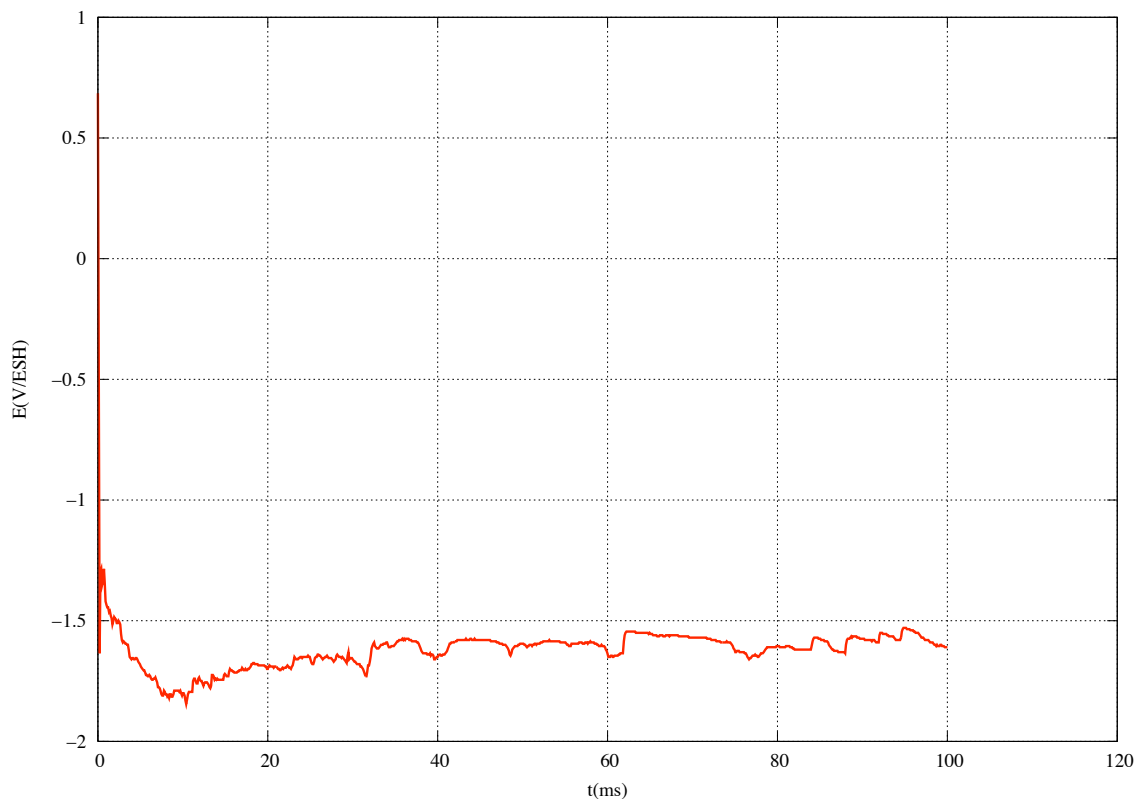


FIG. IV.4: Réponse en potentiel d'un échantillon de $Pt-WO_x/C$ pour une impulsion de -100 mA pendant 0,1 seconde

Lors de cette première impulsion, l'extremum de potentiel situé vers $-1,8 \text{ V/ESH}$ est atteint au bout d'environ 10 millisecondes et confirme le phénomène de nucléation. Cette première impulsion, pour laquelle un courant de forte intensité est appliquée sur un temps bref, doit assurer la création du plus grand nombre de germes possible. En outre, l'application du courant sur un temps court permet d'éviter un dégagement de dihydrogène trop important sur les germes de platine formés, ce dégagement pénaliserait le phénomène de nucléation. Le second pulse, d'une densité de courant de -50 mA/cm^2 (soit un courant imposé égal à -10 mA) est appliqué sur une durée de 1 seconde (figure IV.5)

nous pouvons constater que les potentiels atteints sont beaucoup plus faibles en valeur absolue (environ -200 mV/ESH pour un échantillon de $Pt-WO_x/C$). À ces potentiels, le dégagement de dihydrogène est faible et le courant imposé sert de façon non négligeable à réduire des anions $PtCl_6^{2-}$ en platine métal pendant les débuts des premières impulsions, puis correspond presque uniquement au dégagement de dihydrogène sur les nanoparticules de platine ainsi formées pour les dernières impulsions.

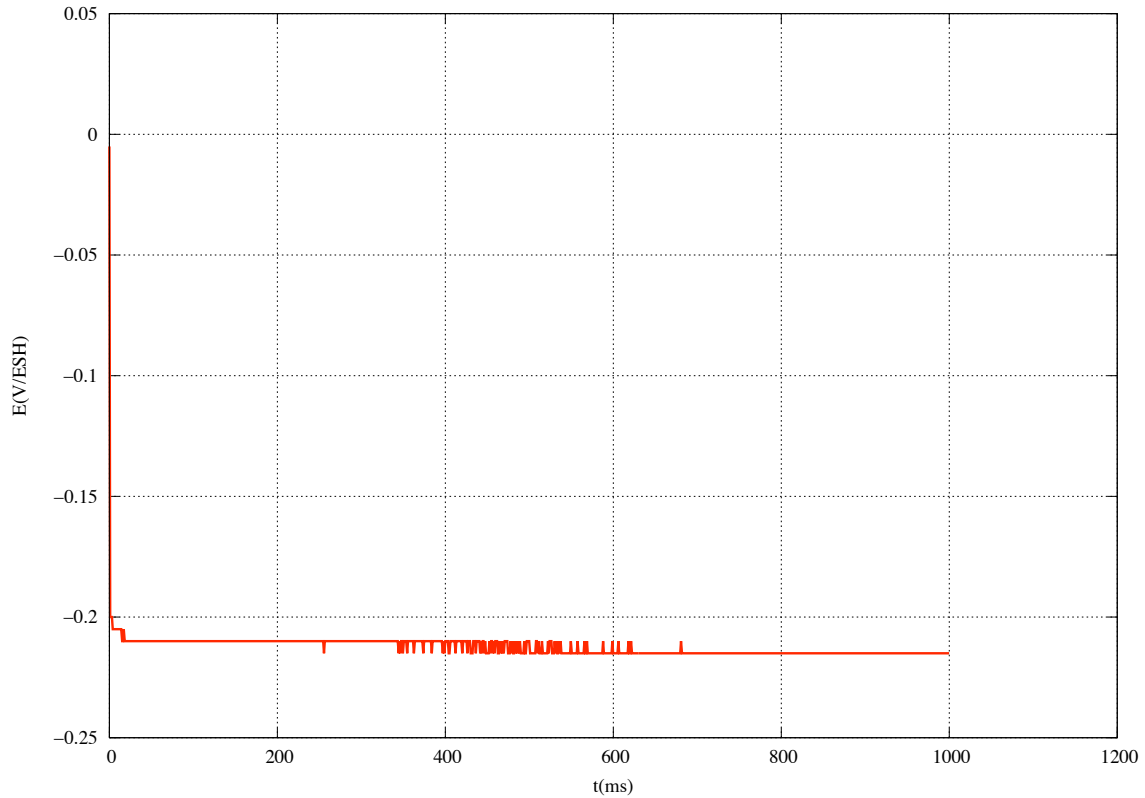


FIG. IV.5: Réponse en potentiel d'un échantillon de $Pt-WO_x/C$ pour une impulsion de -10 mA pendant 1 seconde

Nous avons utilisé un régime impulsionnel exploitant ces deux types de signaux pour effectuer la réduction des sels de platine adsorbés sur les noirs de carbone. Les impulsions de courant sont suivies d'un temps de relaxation en circuit ouvert qui permet, par diffusion de surface de réapprovisionner le pourtour des germes en espèces électroactives. Ce temps de repos permet par ailleurs la diffusion vers la solution du dihydrogène et des chlorures produits lors de la réduction des anions $PtCl_6^{2-}$. En pratique, le régime pulsé se présente sous la forme d'un train d'impulsions comme décrit figure IV.6.

Dans notre protocole, la première impulsion de forte intensité est suivie d'une série de 10 impulsions de faible intensité de manière à assurer la réduction maximale des sels

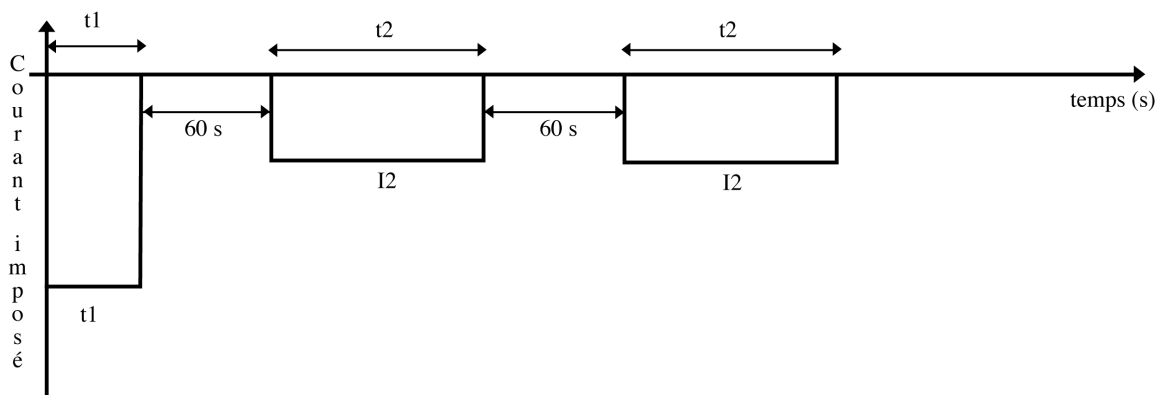


FIG. IV.6: Schéma du régime d'impulsions de courant imposé pour la réduction des sels de platine $t_1 = 0,1$ s, $t_2 = 1$ s, $I_1 = -100$ mA et $I_2 = -10$ mA

de platine adsorbés.

Ce processus de réduction électrochimique marque la fin du protocole d'élaboration des nanoparticules d'électrocatalyseurs $Pt-WO_x/C$ et $Pt-MoO_x/C$ qui sont présents sous forme de couche active à la surface de l'embout d'électrode tournante en carbone vitreux (ou le serait dans la couche active d'une anode de PEMFC).

IV.2 Caractérisations physiques :

IV.2.1 Cas des nanoparticules $Pt-MoO_x/C$:

IV.2.1.1 Microscopie électronique en transmission à haute résolution :

Afin de valider notre protocole d'élaboration de nanoparticules de platine, nous avons caractérisé ce matériau composite à base de platine et d'oxydes de molybdène par microscopie électronique à transmission en haute résolution. Nous devons impérativement obtenir des particules de taille nanométriques et homogènes en dimension. Les images TEM présentées figure IV.7 et IV.8 révèlent pour les particules de platine une taille relativement uniforme conforme aux dimensions attendues.

La réalisation d'une série d'images de notre échantillon de $Pt-MoO_x/C$ nous a permis de déterminer, par un comptage statistique, la taille moyenne des particules de platine. La répartition de la taille de ces particules est présentée sur l'histogramme de la figure IV.9. Nous constatons que plus de 70% des particules de platine ont une taille comprise entre 2 et 3 nm. Le diamètre moyen des particules de platine est proche de 2,6 nm.

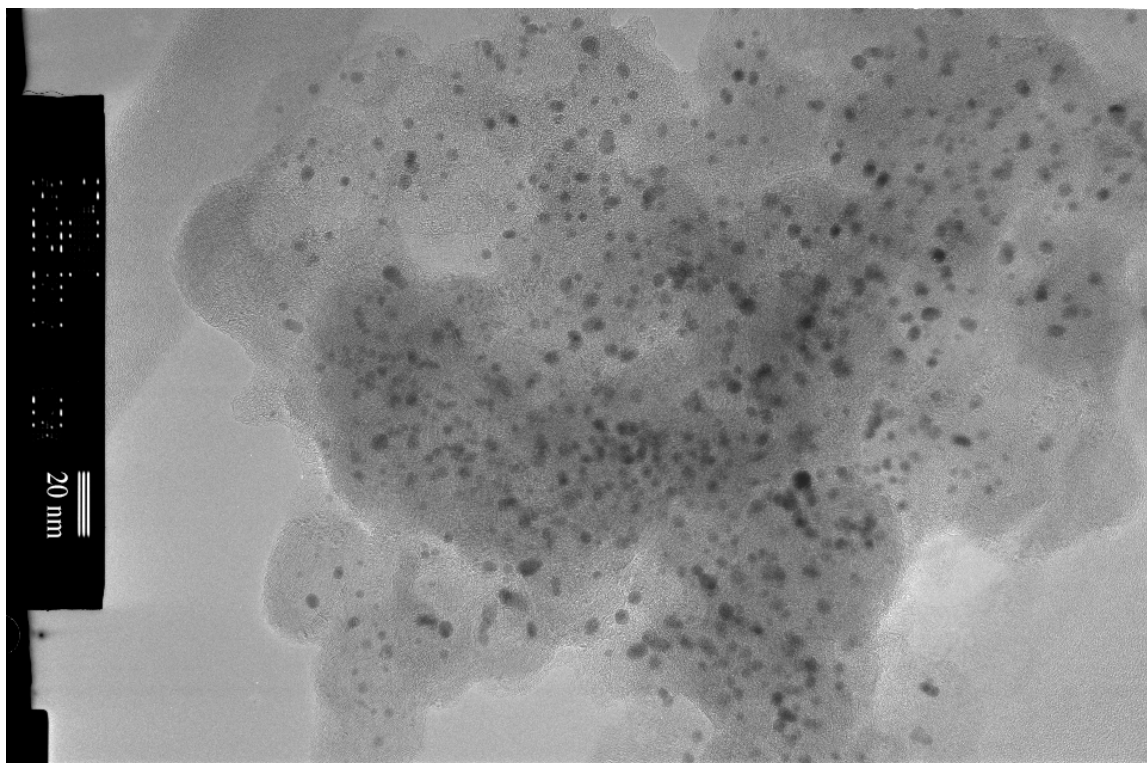


FIG. IV.7: Image HRTEM de $Pt-MoO_x/C$ (vue générale)

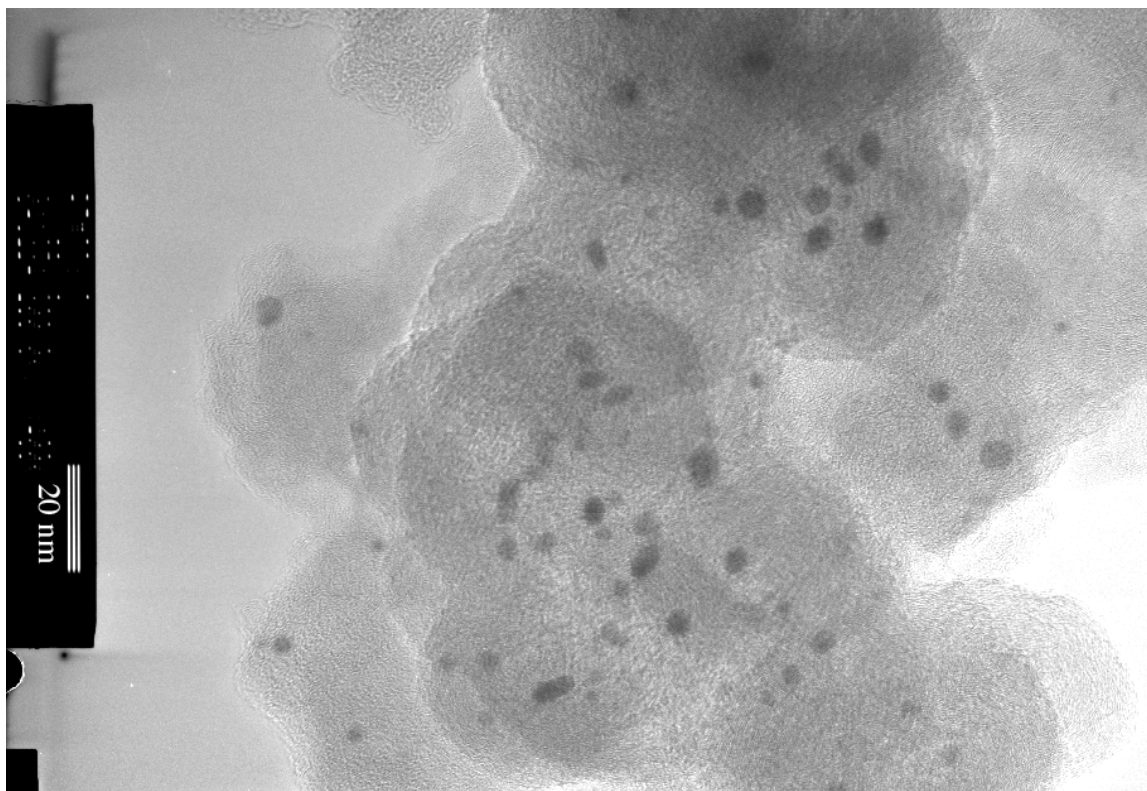


FIG. IV.8: Image HRTEM de $Pt-MoO_x/C$

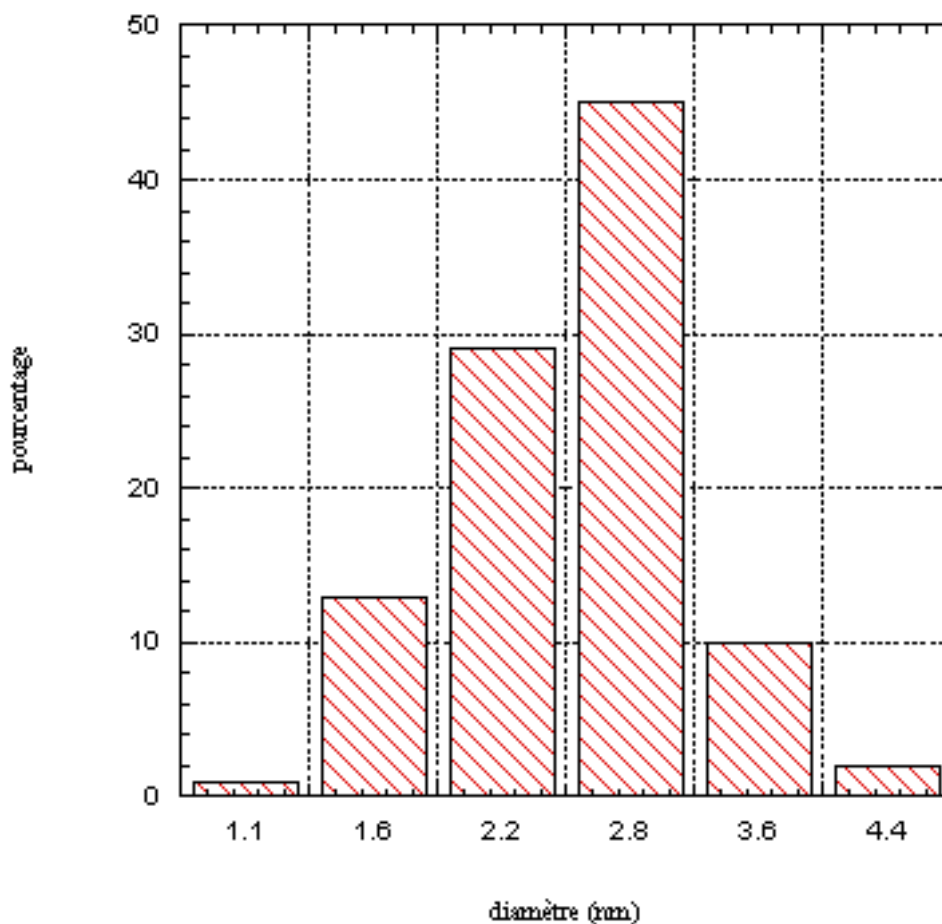


FIG. IV.9: Histogramme de répartition en taille des particules de platine d'un échantillon de $Pt-MoO_x/C$ réalisé sur une population d'environ 1000 particules.

IV.2.1.2 Analyse par spectroscopie d'absorption X *ex situ* :

Une analyse par spectroscopie d'absorption X *ex situ* de notre matériau d'électrode $Pt-MoO_x/C$ à la fois au seuil L_{III} du platine et seuil K du molybdène nous a permis de définir l'état cristalochimique du matériau notamment par une comparaison du second constituant, le molybdène, à ses oxydes. Sur nos échantillons, nous avons acquis des spectres au seuil L_{III} du platine avant et après la réduction électrochimique. Les spectres d'absorption X de $Pt-MoO_x/C$ obtenus avant et après réduction électrochimique (figure IV.10) montrent, pour la partie XANES, une modification du signal qui se traduit notamment par une diminution de l'intensité de la raie blanche (évolution de la structure électronique). De la même manière, le domaine EXAFS présente une modification notable de la forme des oscillations. Cela indique une évolution de l'environnement atomique dans les premières sphères de coordination de l'élément platine.

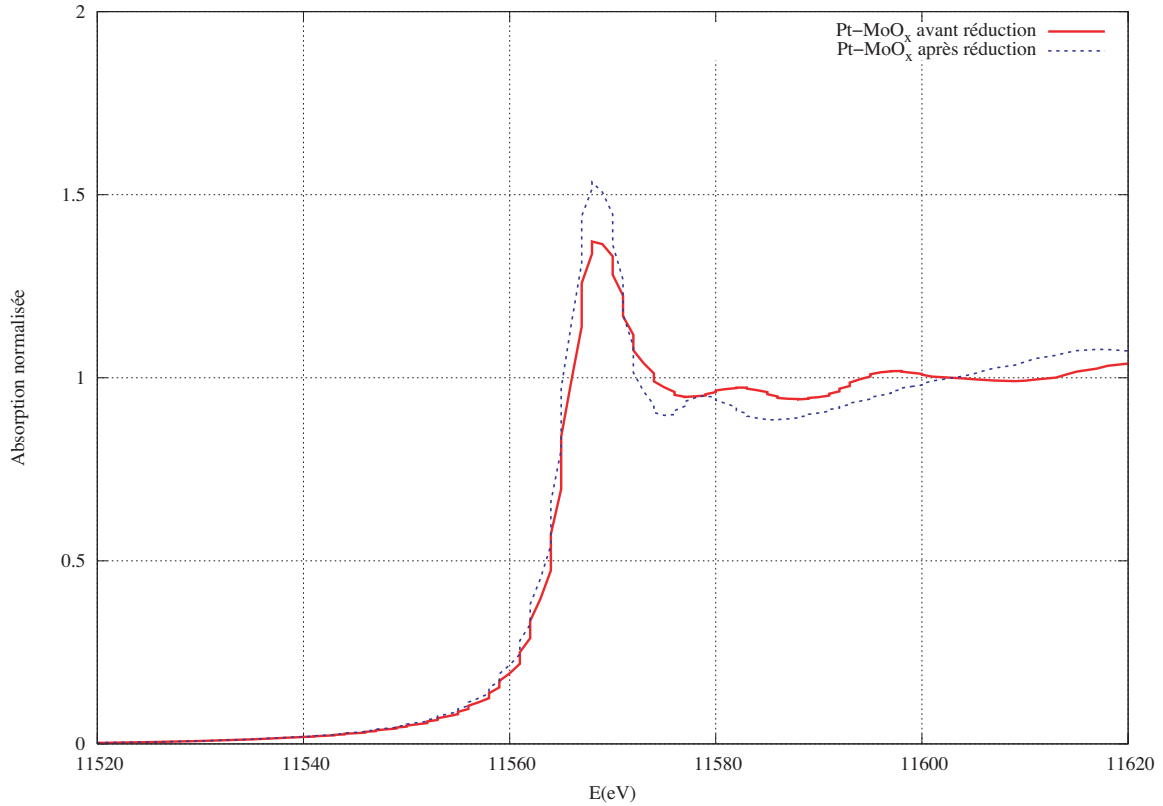


FIG. IV.10: Spectre XANES au seuil L_{III} du platine pour un échantillon de $Pt-MoO_x/C$

Pour la partie EXAFS du spectre, le passage dans le domaine du vecteur d'onde k permet de mieux révéler, avant et après réduction, les évolutions de fréquence et d'amplitude du signal EXAFS. L'analyse qualitative des oscillations EXAFS (figure IV.11) montre un décalage en fréquence entre les signaux de $Pt-MoO_x/C$ enregistrés avant et après électroréduction. L'amplitude du signal est également modifiée.

Les procédures de traitements des signaux EXAFS sont reportées dans l'annexe II. Sur la figure IV.12 nous présentons les deux transformées de Fourier pour le matériau, avant et après la réduction électrochimique. Le spectre avant la réduction présente un pic avec un maximum d'amplitude situé à $1,9 \text{ \AA}$. La comparaison avec les travaux de Adora [122] montre que ce pic correspond à des liaisons platine – chlore. Après la réduction, ce pic diminue, ce qui indique bien qu'il y a réduction des anions platine en platine métal, puisque les atomes de platine absorbeurs possèdent de nouveaux voisins. Ces nouvelles liaisons sont représentées par le double pic caractéristique du platine métal, situés dans l'intervalle $2,2 - 3,2 \text{ \AA}$. L'atome de platine voisin d'atomes de chlore avant la réduction électrochimique se trouve donc au voisinage d'atomes de platine après la réduction électrochimique.

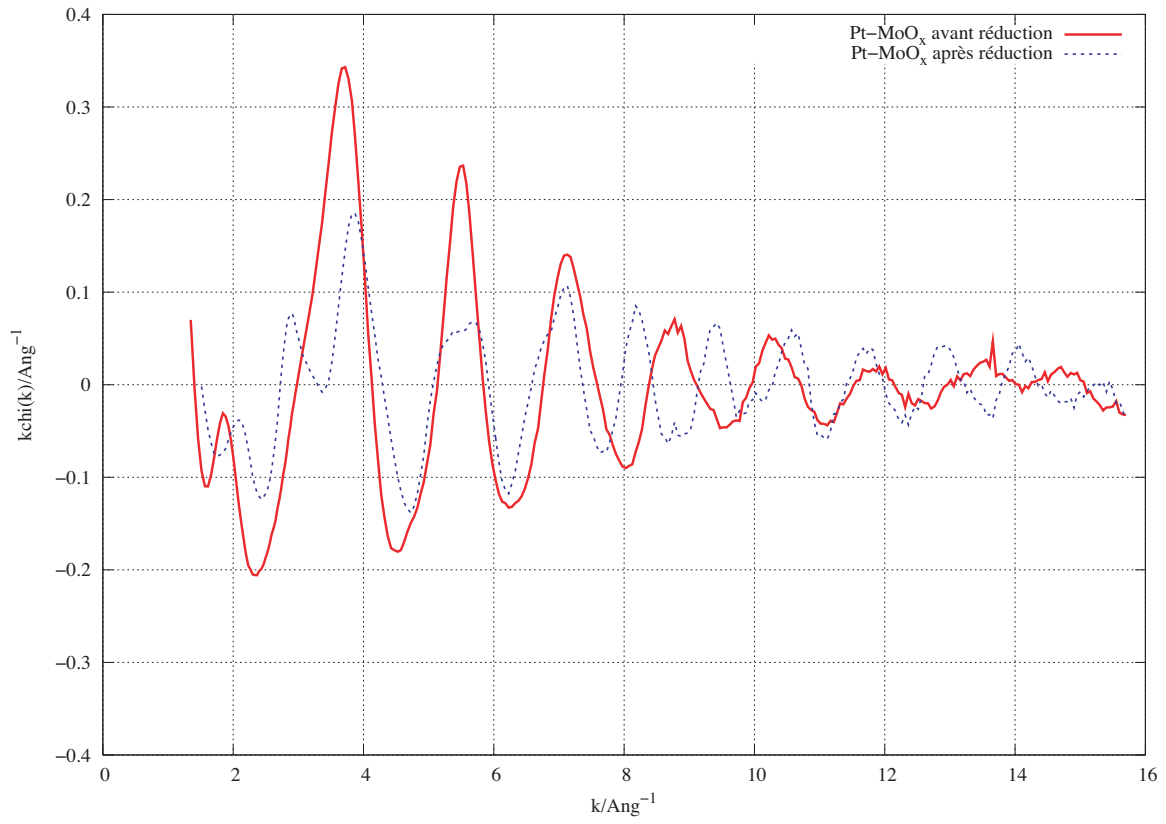


FIG. IV.11: Oscillations EXAFS

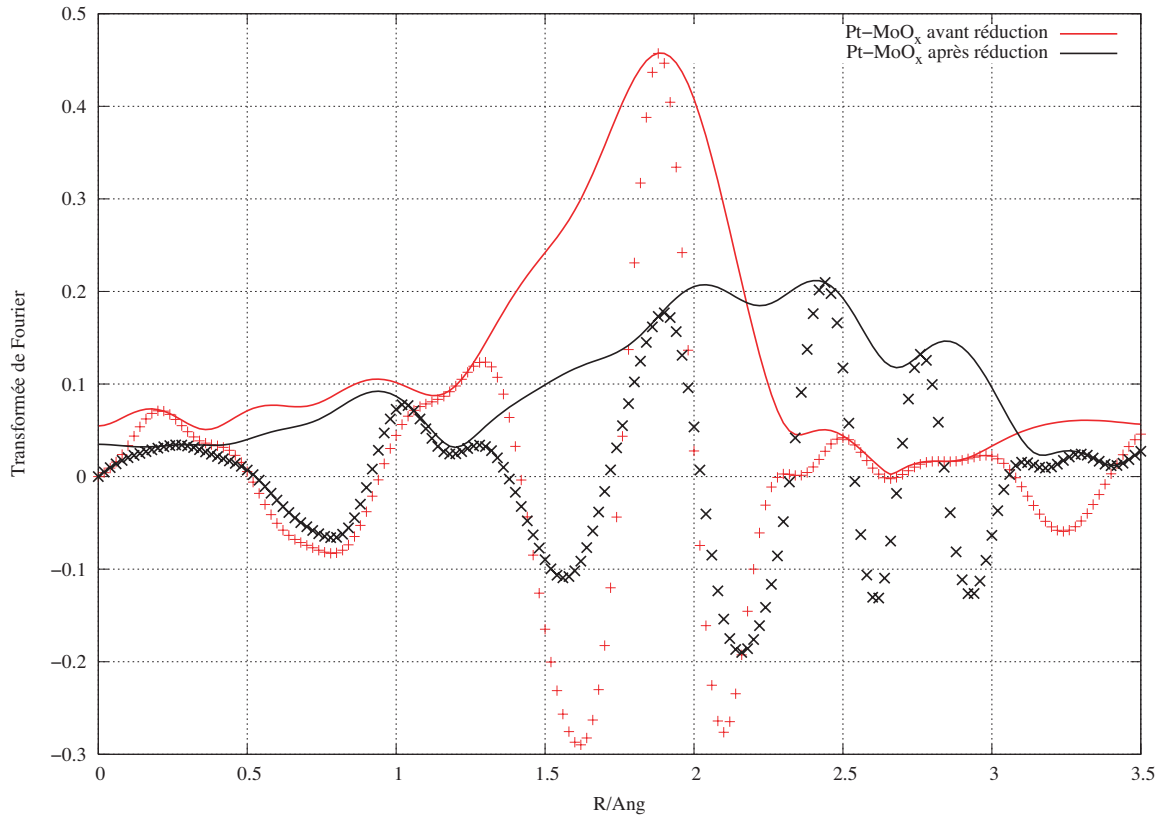


FIG. IV.12: Partie imaginaire (points) et module (trait continu) des transformées de Fourier

Cette première analyse qualitative au seuil du platine nous permet d'établir que la réduction électrochimique des sels de platine par impulsions de courant agit sur les sels de platine et permet d'obtenir du platine métal. Une étude réalisée au seuil du molybdène nous a permis de déterminer sous quelle forme oxydée le molybdène est présent dans le matériau. Nous travaillons au seuil K du molybdène en comparant l'électrocatalyseur $Pt-MoO_x/C$ avant et après réduction électrochimique avec des oxydes de molybdène MoO_2 et MoO_3 stoechiométriques qui nous servent de référence. La forme du spectre d'absorption de l'oxyde MoO_2 (figure IV.13) est très différente de celle de l'oxyde MoO_3 , qui elle est très proche à la fois de celle de $Pt-MoO_x/C$ avant et après la réduction électrochimique. Le molybdène du catalyseur est donc présent sous la forme MoO_3 . Cette analyse XAS permet aussi de vérifier que l'électroréduction agit seulement sur les sels de platine, sans apporter aucune modification significative au degré d'oxydation du molybdène.

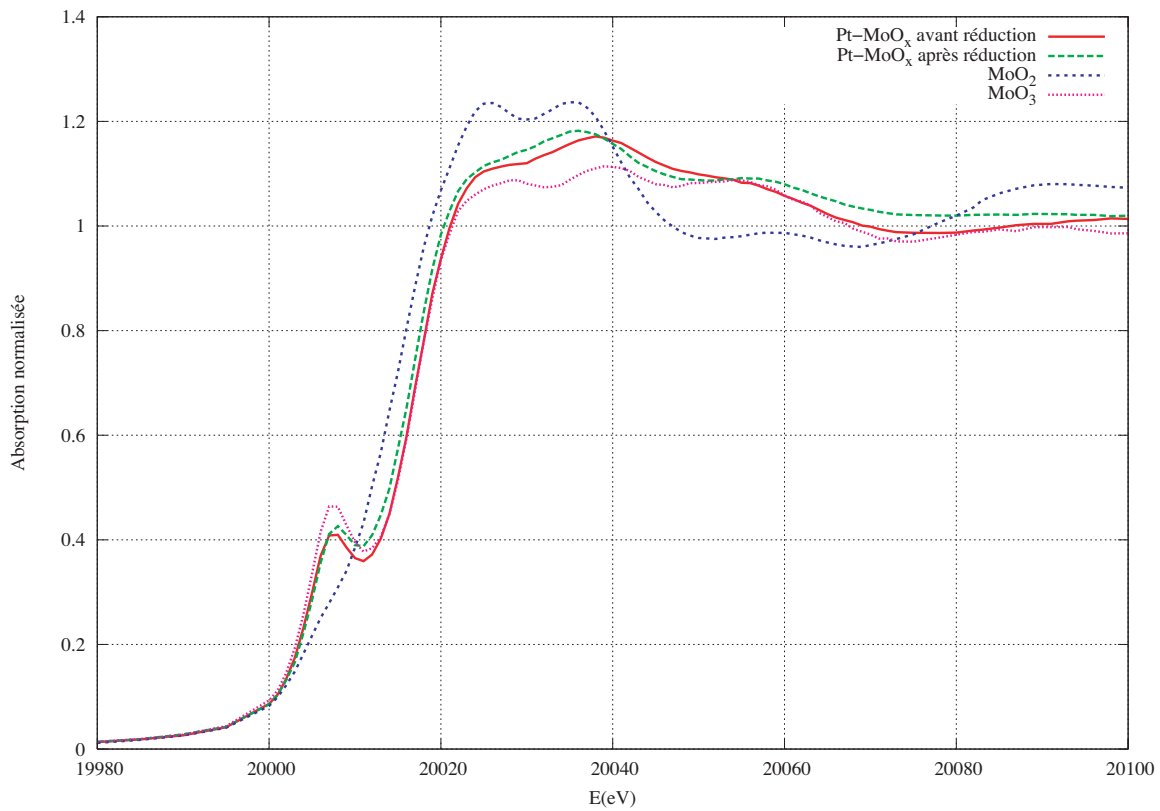


FIG. IV.13: Spectre d'absorption X au seuil K du molybdène pour les oxydes MoO_2 et MoO_3 ainsi que pour l'électrocatalyseur $Pt-MoO_x$ avant et après réduction électrochimique

La figure IV.14 permet d'avoir une représentation plus fine de cet accord entre le spectre d'absorption de l'oxyde MoO_3 et le matériau $Pt-MoO_x/C$, ce qui traduit clairement le fait que le molybdène du catalyseur est présent sous la forme $Mo^{(VI)}$.

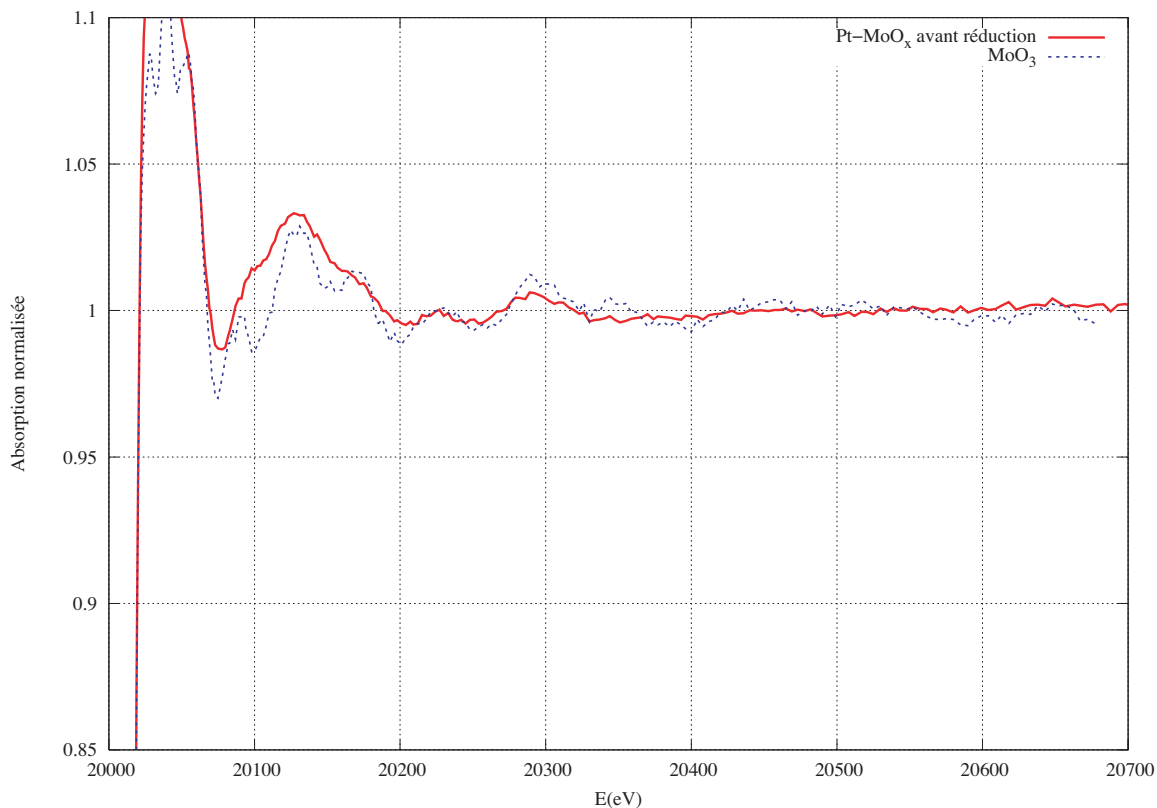


FIG. IV.14: Spectre d'absorption X (zoom sur la partie EXAFS) au seuil K du molybdène pour l'oxyde MoO_3 et $Pt-MoO_x$ avant réduction

IV.2.2 Cas des nanoparticules $Pt-WO_x/C$:

IV.2.2.1 Microscopie électronique en transmission à haute résolution :

Comme nous pouvons le constater à l'aide des images réalisées par microscopie en transmission à haute résolution (figure IV.15 et IV.16), la taille des nanoagrégats de platine semble relativement homogène, c'est-à-dire qu'elle ne s'écarte que très peu de la taille moyenne que nous avons pu déterminer à l'aide d'un dénombrement de particules.

L'histogramme présenté figure IV.17 réalisé à partir d'une population d'environ 1000 particules permet de rendre compte de la répartition en taille des particules de platine constituant le matériau.

Cet histogramme révèle clairement la bonne répartition en taille des particules de platine produite par la méthode de réduction électrochimique. En effet, plus de 70% des particules ont une taille comprise entre 2 et 3 nm. La grande majorité des particules possèdent une taille proche de la taille moyenne mesurée à 2,6 nm.

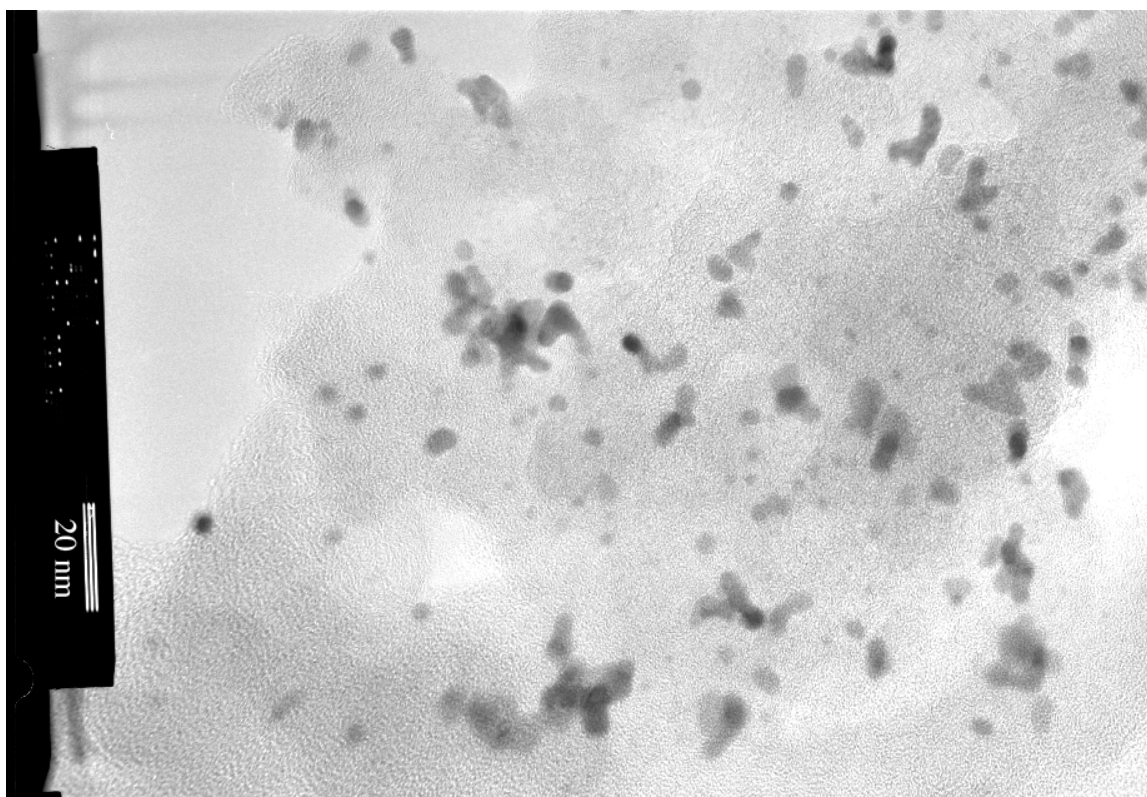


FIG. IV.15: Image HRTEM des nanoparticules de $\text{Pt-WO}_x/\text{C}$

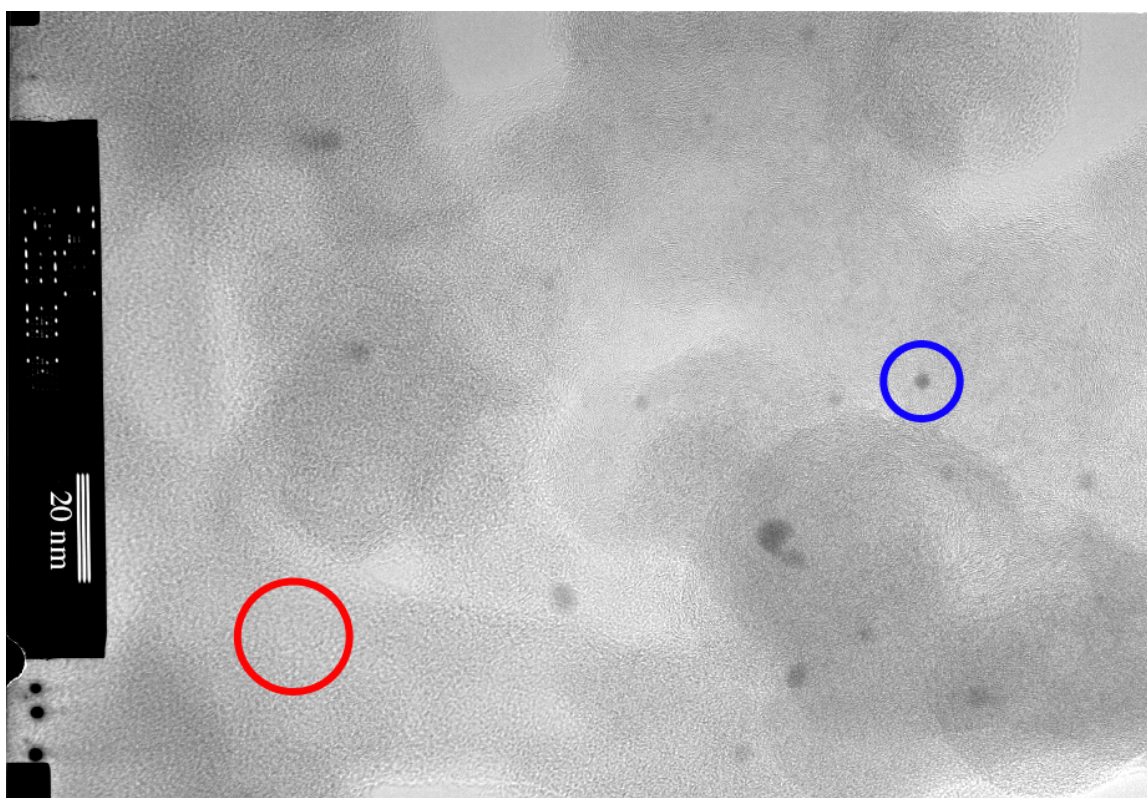


FIG. IV.16: Image HRTEM des nanoparticules de $\text{Pt-WO}_x/\text{C}$

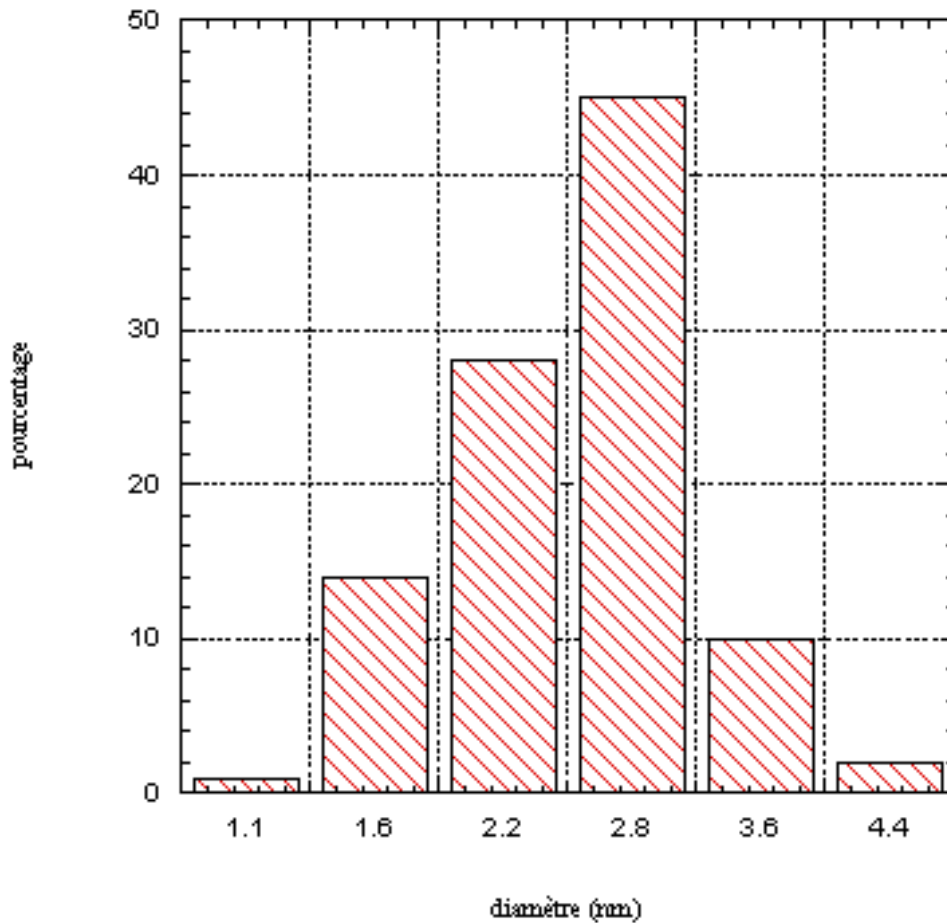


FIG. IV.17: Histogramme de répartition en taille des particules de platine réalisé sur une population d'environ 1000 particules

IV.2.2.2 Étude par microanalyse X :

Une étude par microanalyse X de la surface d'un échantillon de $Pt-WO_x/C$ en différents points de cette surface nous a permis de faire apparaître deux points très importants ; cependant seules des analyses localisées (disque de 100 nm de diamètre) de la surface du carbone ont été effectuées, ceci ne nous a pas permis d'obtenir une information sur la composition moyenne de ce matériau. Une analyse locale de la composition des zones ne présentant visiblement pas de particules bien définies et distinguables, comme la zone délimitée par le cercle en rouge sur la figure IV.16 montre la présence d'oxygène et de tungstène. Des analyses répétées sur des zones de même type confirment la présence de tungstène. L'analyse des zones présentant des particules bien définies comme la zone délimitée par le cercle en bleu sur la figure IV.16 révèle la présence d'oxygène, de platine et de tungstène. De la même manière, une étude de plusieurs zones comparables

montre toujours la présence de platine et de tungstène (ainsi que d'oxygène). Donc notre matériau $Pt-WO_x/C$ présente des particules de platine bien définies, de forme sphérique et d'un diamètre moyen de 2,6 nm, qui semblent être en contact intime avec un oxyde de tungstène, les analyses révélant la présence de cet oxyde sur l'ensemble de la surface de carbone analysée.

IV.2.2.3 Étude par diffraction des rayons X :

Une première étude a consisté à analyser la poudre d'oxyde métallique supportée sur carbone WO_x/C . Une analyse dans le domaine de 2θ situé entre 20 et 120 degrés ne fait pas apparaître de pics de diffraction caractéristique d'une structure cristalline du tungstène. En effet, en comparant avec le diffractogramme effectué sur le support en carbone vitreux nous ne constatons pas de différences majeures (figure IV.18). Ceci nous conduit à penser que l'oxyde de tungstène est présent sous forme très mal cristallisée, voire amorphe.

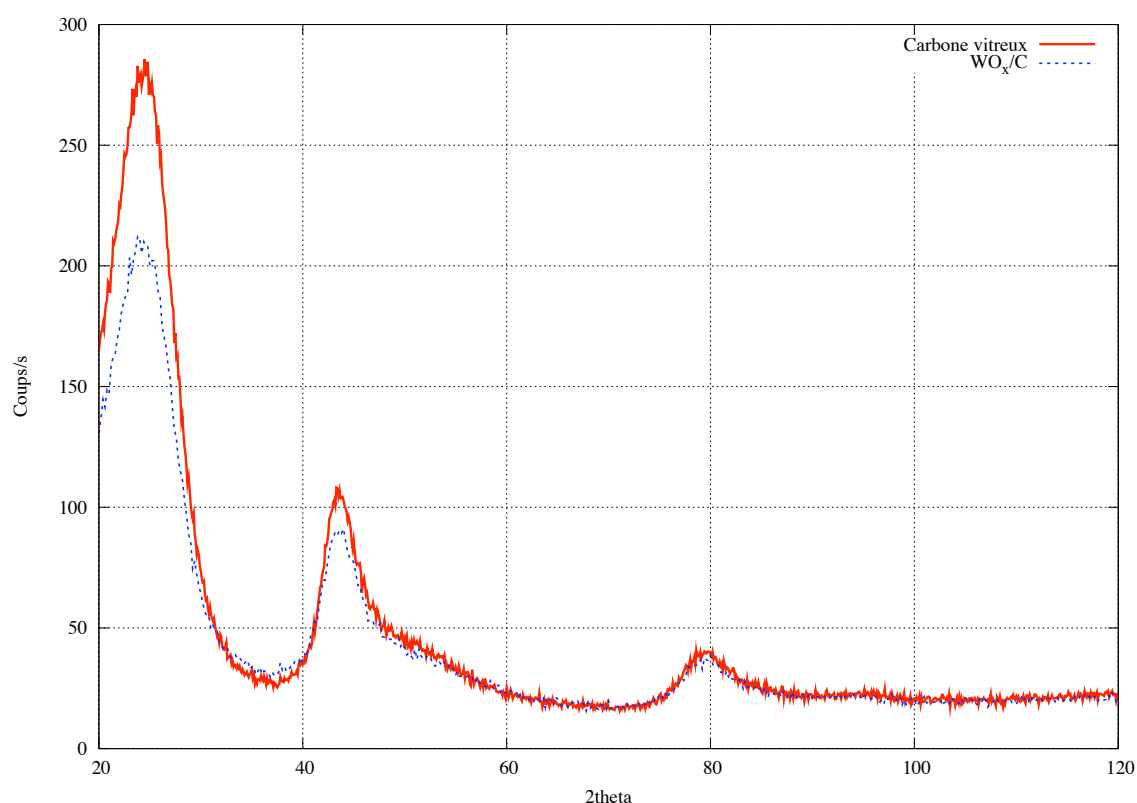


FIG. IV.18: Diagramme de diffraction des rayons X, comparaison entre le carbone vitreux et WO_x/C

La seconde partie de notre étude par diffraction X a consisté à analyser le matériau $Pt-WO_x/C$ avant et après la réduction électrochimique des sels de platine. La figure IV.19 représente les diagrammes de diffraction de la poudre $Pt-WO_x/C$ avant réduction électrochimique en trait pointillé et le diagramme de diffraction de la poudre $Pt-WO_x/C$ après réduction électrochimique en trait continu. Nous pouvons ensuite remarquer que le diagramme de diffraction de la poudre ayant subi la réduction présente les pics de diffraction caractéristiques du platine métal, notamment le pic correspondant à la face (111) situé à 40 degrés (en 2θ). Nous pouvons aussi distinguer un petit pic de diffraction pour la face (200) ainsi qu'un autre pour la face (220) (figure IV.19).

Malheureusement, la résolution de l'appareillage ne nous permet pas de préciser si l'oxyde de tungstène présente une quelconque influence sur la structure du platine, le déplacement des pics de diffraction typiques de la structure cfc du platine métal est en dessous des limites de résolution de l'appareil.

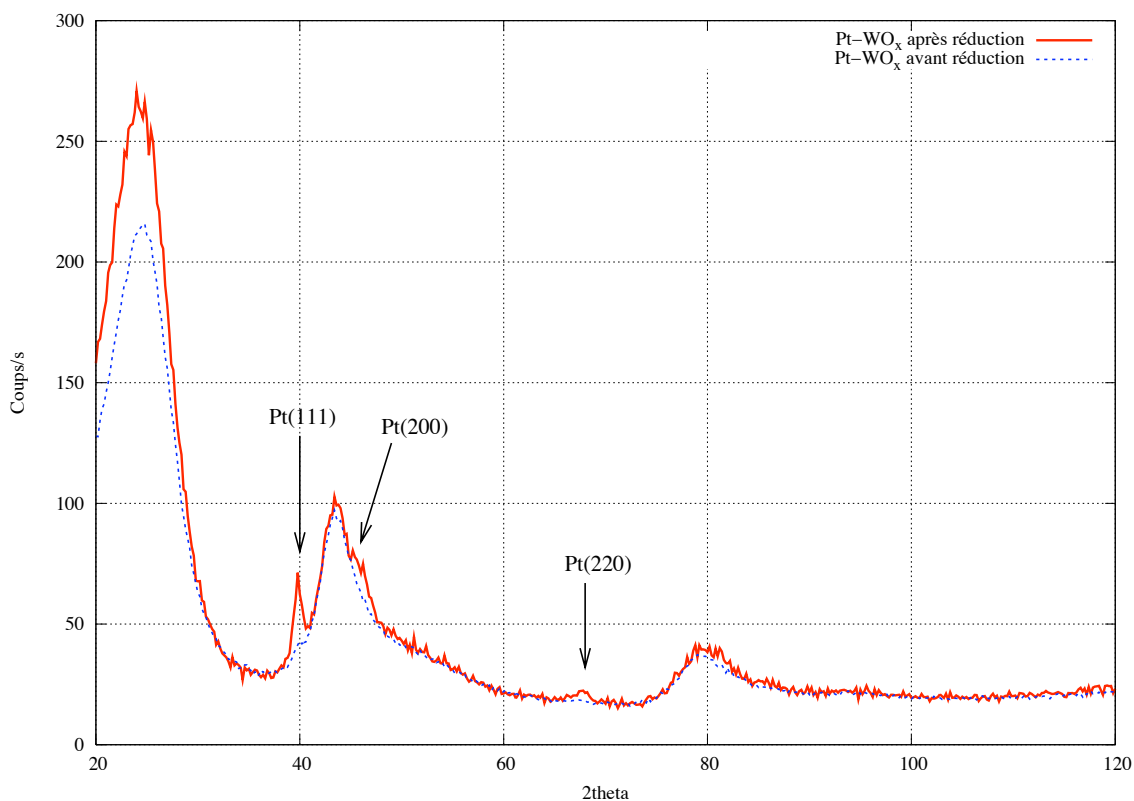


FIG. IV.19: Diagramme de diffraction des rayons X de $Pt-WO_x$ avant et après réduction électrochimique des sels de platine

IV.2.2.4 Spectroscopie d'absorption X *ex situ* :

La spectroscopie d'absorption X va nous permettre de caractériser le type d'oxyde de tungstène présent dans le catalyseur en confrontant notre échantillon à des oxydes de références. Nous avons réalisé des mesures d'absorption X au seuil L_{III} du tungstène et, compte tenu des faibles quantités de matière présentes sur nos électrodes, nous avons exploité le signal de fluorescence. Dans le cas particulier de ce matériau à base de platine et de tungstène, l'étude de spectroscopie d'absorption X n'a pas pu se faire au seuil du platine. En effet, ces deux éléments lourds ($Z_{Pt} = 78$ et $Z_w = 74$) possèdent des énergies de liaison proches (tableau IV.3).

Énergie de liaison (eV)	K _{1s}	L _{I2s}	L _{II2p1/2}	L _{III2p3/2}
W(Z=74)	69525	12100	11544	10207
Pt(Z=78)	78395	13880	13273	11564

TAB. IV.3: Énergie de liaison des électrons de coeur [123]

En particulier l'énergie du seuil L_{III} du platine est très légèrement supérieure à celle du seuil L_{III} du tungstène. Ainsi un spectre d'absorption X d'un échantillon de Pt-WO_x/C au seuil L_{III} du platine porterait à la fois la contribution des photons de fluorescence (tableau IV.4) des atomes de platine et de tungstène et même la très bonne résolution en énergie (quelques centaines d'électrons volts) du détecteur de fluorescence de la ligne FAME ne permet pas de discriminer les deux contributions. Seule une étude au seuil du tungstène a été possible, l'énergie d'excitation étant inférieure à celle du platine.

Énergie d'émission X (eV)	Lα1	Lα2	Lβ1	Lβ2	Lγ1	Mα1
W	8397	8335	9672	9961	11285	1775
Pt	9442	9361	11070	11250	12942	2050

TAB. IV.4: Énergies d'émission X du tungstène et du platine [123]

La figure 4.20 représente le spectre d'absorption X pris au seuil L_{III} du tungstène pour un échantillon de Pt-WO_x/C enregistré avant et après réduction électrochimique des sels de platine adsorbés. Nous ne constatons pas d'évolution notable entre les deux électrodes. Les raies blanches sont parfaitement superposées.

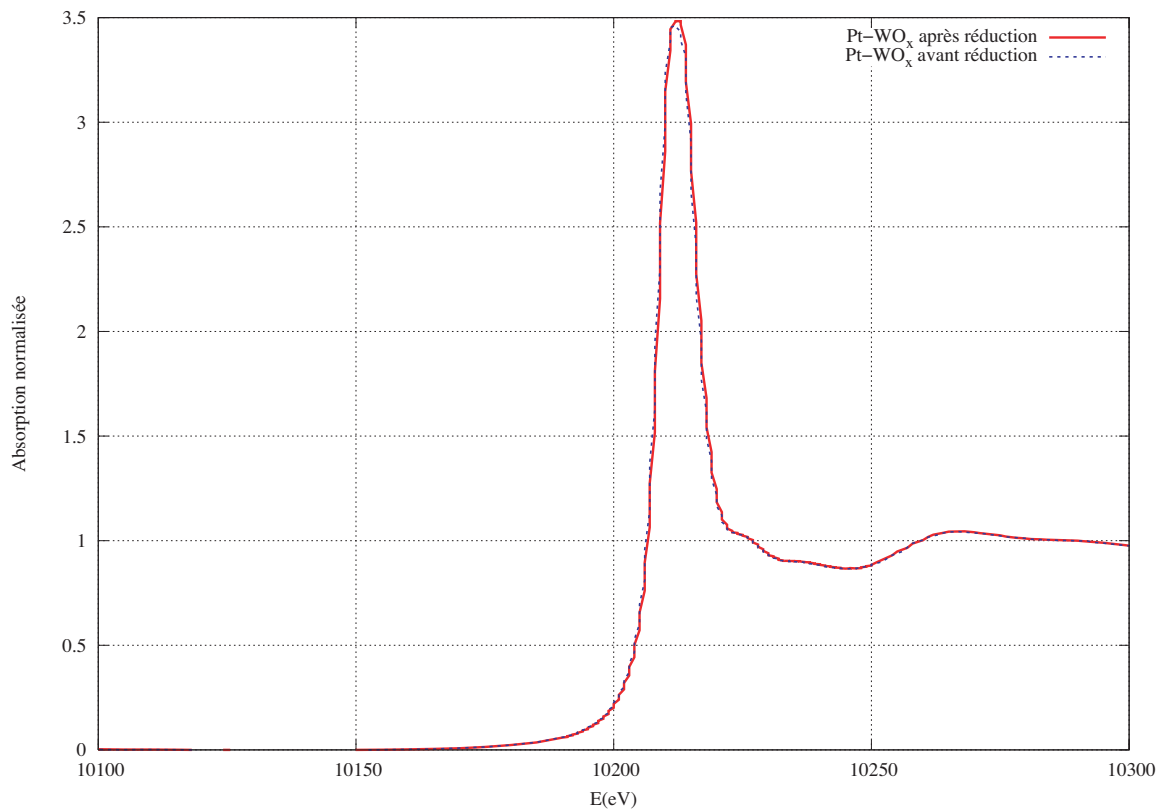


FIG. IV.20: Spectre XANES au seuil L_{III} du tungstène pour $Pt-WO_x/C$ avant et après réduction électrochimique

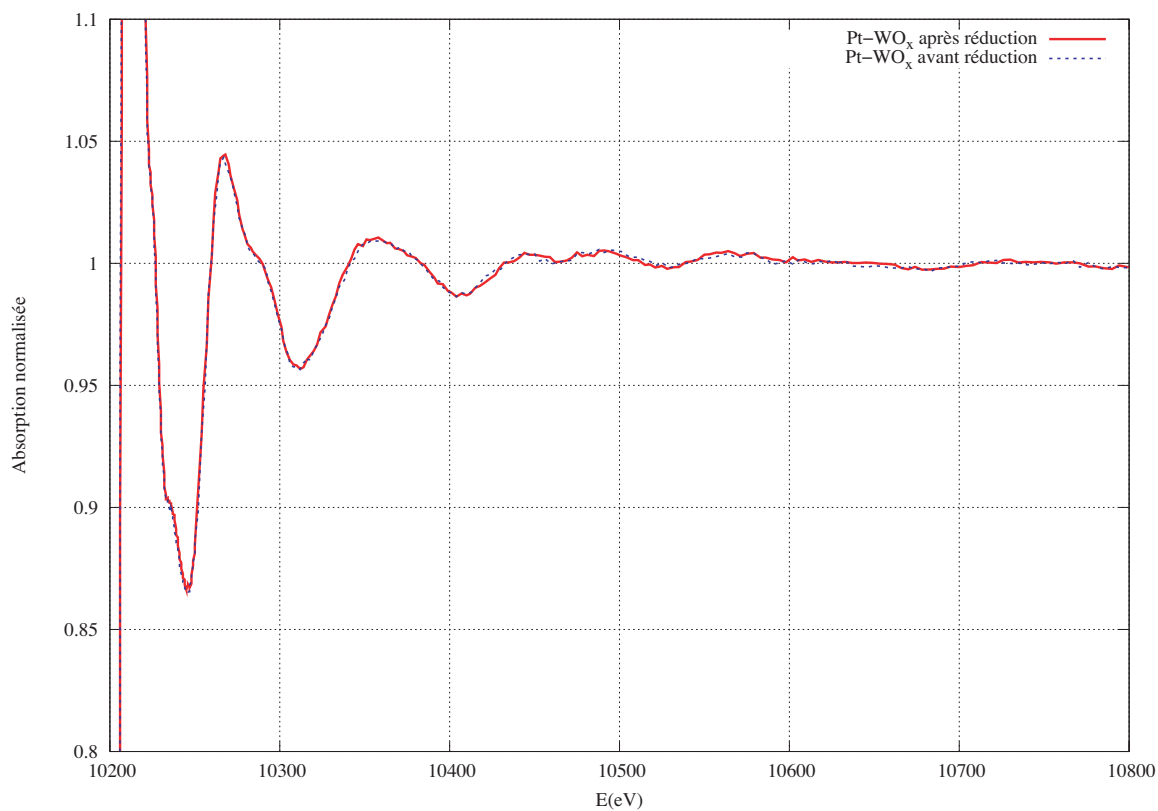


FIG. IV.21: Spectre d'absorption X (zoom sur la partie EXAFS) au seuil L_{III} du tungstène pour $Pt-WO_x/C$ avant et après réduction électrochimique

La figure IV.21, qui présente le signal EXAFS du spectre d'absorption ne révèle aucune différence entre les deux échantillons. Ceci laisse penser que le tungstène est présent sous la même forme chimique dans les deux matériaux et que la réduction électrochimique du platine n'a pas d'influence marquée sur le tungstène.

D'autre part, la comparaison effectuée entre notre matériau d'anode Pt-WO_x/C et l'oxyde de référence WO₃ nous a permis de conclure sur le fait que le tungstène présent dans le composite Pt-WO_x/C n'est pas sous la forme WO₃.

IV.3 Étude électrochimique :

IV.3.1 Cas du substrat carboné (Vulcan XC72R) :

Nous avons réalisé une étude préliminaire concernant le comportement électrochimique de la poudre de carbone dans la fenêtre de potentiel considérée afin d'obtenir la signature de ce matériau et ainsi de déterminer sa contribution dans la réponse électrochimique de l'électrocatalyseur final.

Dans un premier temps, nous avons réalisé une analyse voltampérométrique en milieu acide sous atmosphère inerte (figure IV.22)

Le balayage en potentiel débute à 500 mV/ESH et se poursuit vers les potentiels négatifs jusqu'à la limite basse de 50 mV/ESH. La limite haute du balayage est fixée à 1450 mV/ESH. Nous pouvons nettement remarquer la présence du couple quinone / hydroquinone caractéristique d'une surface de carbone et déjà mis en évidence pour le Toray paper lors du chapitre précédent. La poudre de carbone constitue l'élément majoritaire en masse des électrocatalyseurs. Ce pic d'oxydoréduction sera la contribution du Vulcan XC72R que nous retrouverons dans la réponse électrochimique du matériau d'anode.

L'influence de l'adsorption du monoxyde de carbone sur le substrat a également fait l'objet d'une étude. Pour cela, nous adsorbons du monoxyde de carbone par barbotage de CO pur dans l'électrolyte pendant 3 minutes à la suite de quoi la solution est purgée du CO par un barbotage d'azote pendant 15 minutes. Durant cette phase d'adsorption, le potentiel est maintenu à 65 mV/ESH. Au bout des 18 minutes, nous démarrons le balayage vers les potentiels positifs.

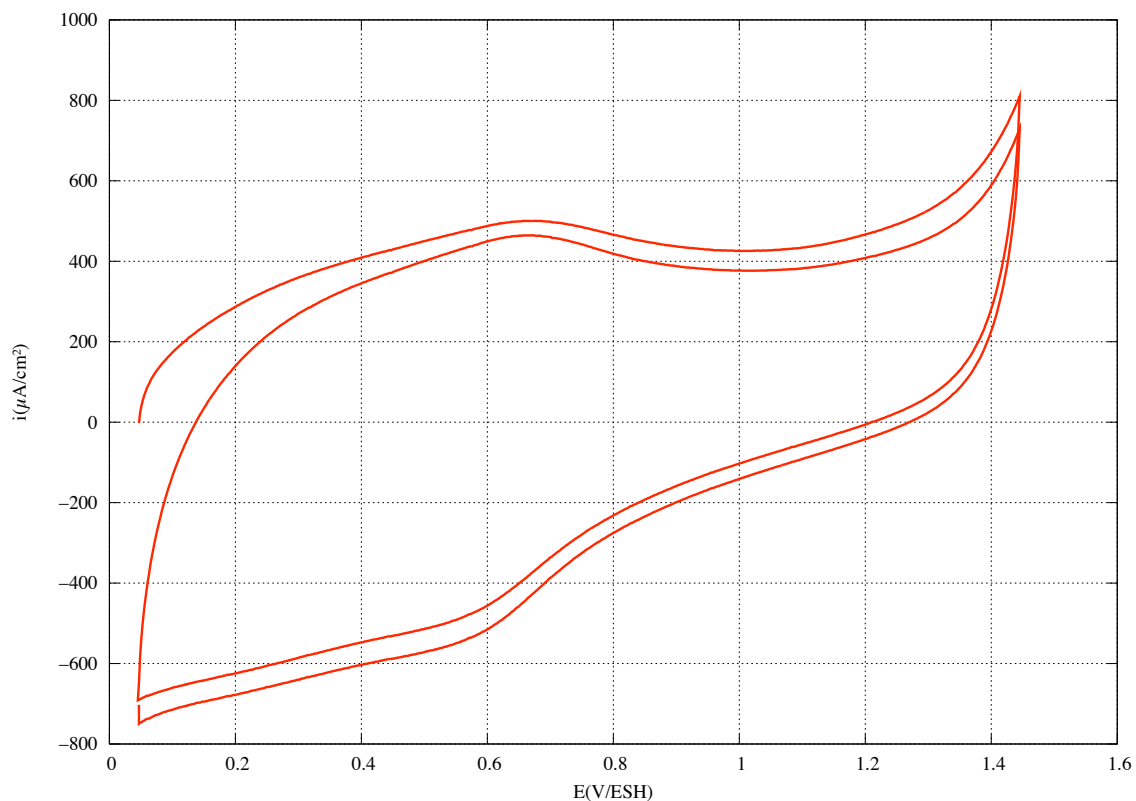


FIG. IV.22: Voltampérométrie cyclique sur vulcan XC72R activé dans H_2SO_4 1 M, à $25^\circ C$ à une vitesse de balayage de 10 mV/s. Potentiel de départ : 500 mV/ESH, balayage vers la borne inférieure de 50 mV/ESH

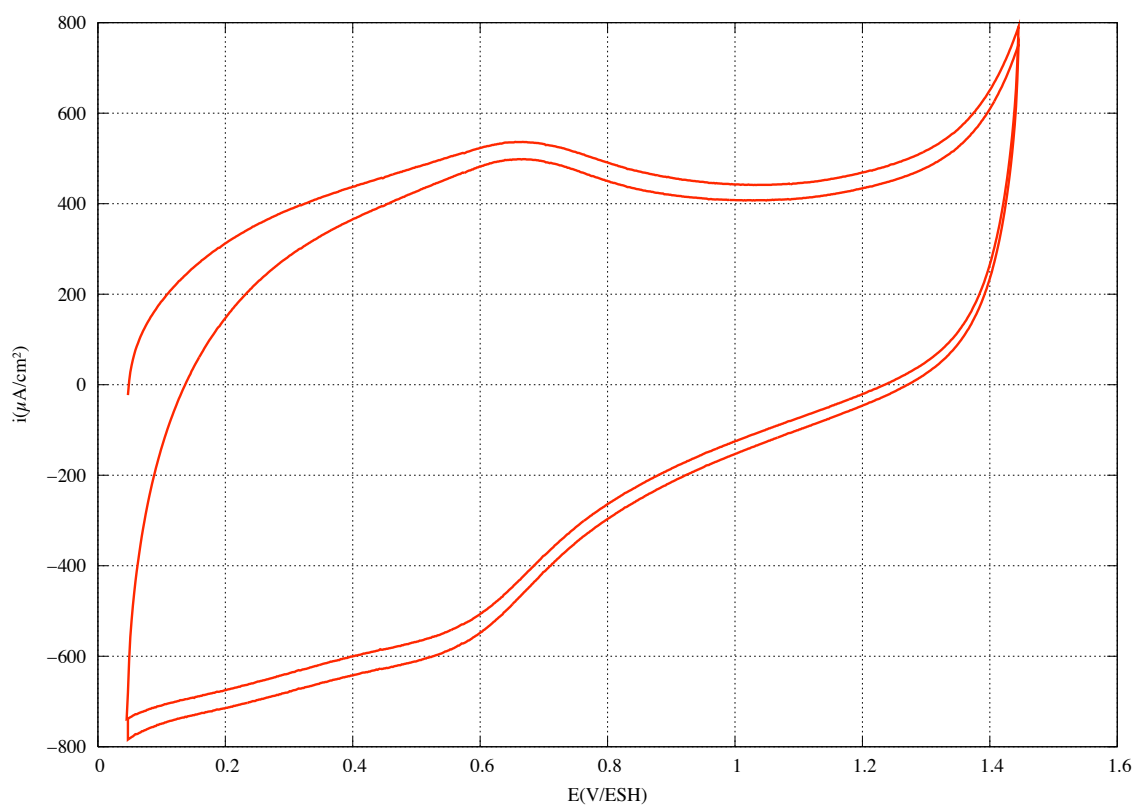


FIG. IV.23: Étude de l'oxydation du CO sur le vulcan XC72R activé (H_2SO_4 1 M, à $25^\circ C$ et 10 mV/s). Potentiel de départ : 65 mV/ESH, balayage vers la borne supérieure de 1450 mV/ESH

La réponse électrochimique présentée figure IV.23 nous permet de remarquer que ce traitement n'a pas d'influence sur la forme de la réponse électrochimique de la poudre de carbone. Le Vulcan XC72R activé est donc un matériau stable dans la fenêtre de potentiel dans laquelle nous travaillons (50 à 1450 mV/ESH). De plus il n'adsorbe pas le monoxyde de carbone, par conséquent seule la présence des pics d'oxydoréduction du couple quinone / hydroquinone pourrait éventuellement interférer ou masquer un phénomène électrochimique intervenant sur nos nanoparticules d'électrocatalyseurs composites.

IV.3.2 Étude électrochimique des oxydes métalliques WO_x et MoO_x supportés sur carbone :

Nous avons étudié le comportement électrochimique des poudres d'oxydes métalliques supportés WO_x/C et MoO_x/C afin de mettre en avant la réactivité de ces oxydes et ainsi définir dans quelles mesures ces poudres contribueront à la réponse électrochimique des matériaux électrocatalytiquement actifs.

IV.3.2.1 Cas de l'oxyde de molybdène MoO_x/C :

Dans la gamme de potentiels que nous utilisons pour caractériser électrochimiquement le comportement des matériaux d'anode, nous pouvons trouver le molybdène sous différentes formes oxydées. Dans la plage de 50 à 1450 mV/ESH nous constatons, d'après le diagramme de Pourbaix du molybdène, la présence des composés suivant :

- Mo^(+III)
- MoO₂
- MoO₃

Pour un potentiel inférieur à 300 mV/ESH, le molybdène présent sous la forme Mo^(+III), peut s'oxyder et donner respectivement les oxydes non hydratés ou hydratés MoO₂, MoO₃ ou HMoO₄⁻, chacun de ces composés chimiques se formant à des potentiels différents. La réponse en courant à un balayage en potentiel d'un échantillon d'oxyde de molybdène supporté MoO_x/C traduit ces différentes possibilités. Si nous retrouvons bien au alentour de 600 mV/ESH la contribution du support carboné sous la forme du pic d'oxydation du groupement hydroquinone, le voltamérogramme réalisé sous azote présente par ailleurs d'autres pics d'oxydoréduction caractéristiques des multiples états

d'oxydations du molybdène. L'analyse de la courbe, en se déplaçant vers les potentiels positifs depuis la borne inférieure de 50 mV/ESH révèle la présence de trois pics d'oxydation distincts qui correspondent aux différentes transformations subies par l'élément molybdène. À 50 mV/ESH, le molybdène est présent sous la forme $Mo^{(+III)}$, il s'oxyde ensuite en MoO_2 puis MoO_3 ou $HMoO_4^-$.

La possibilité pour le molybdène de s'oxyder aisément aux potentiels de fonctionnement d'une anode de PEMFC en fait un élément d'addition intéressant. En effet, ce changement de degré d'oxydation est le « paramètre clé » du mécanisme bifonctionnel intervenant en électrocatalyse de contour.

La figure IV.24 permet d'observer qualitativement les différents pics d'oxydation du molybdène. Cependant, l'analyse fine des systèmes redox en présence reste délicate.

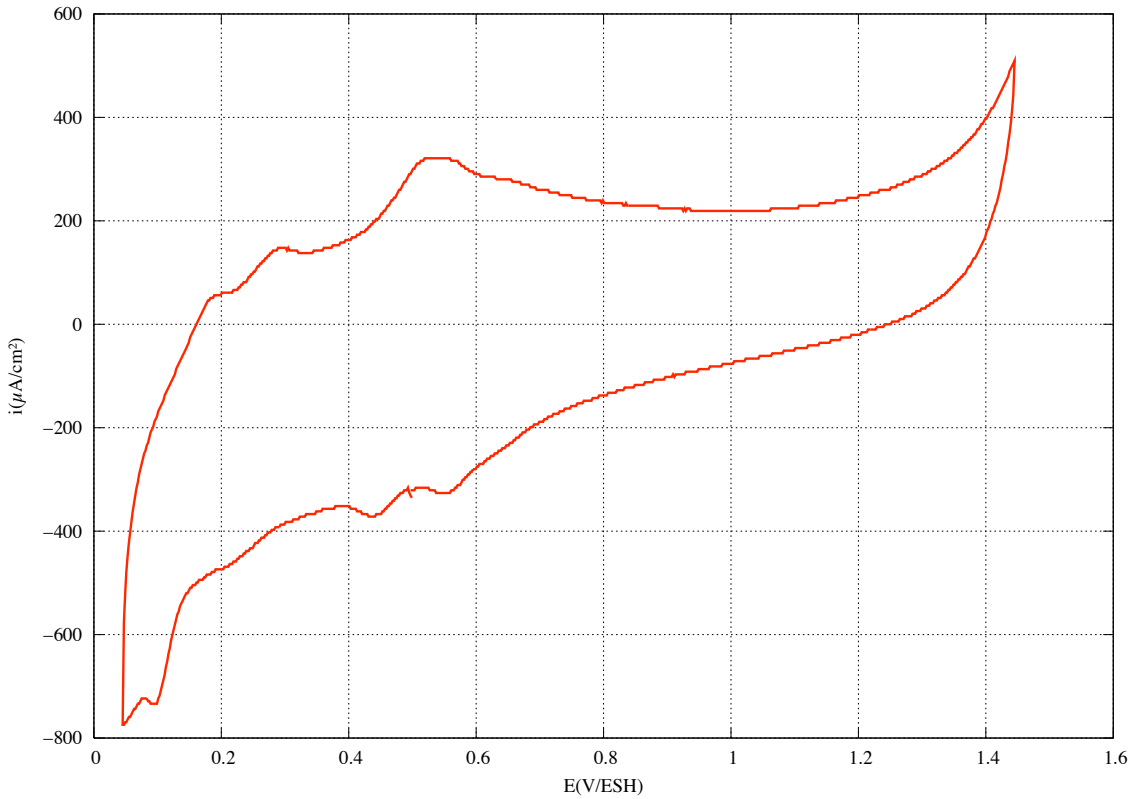


FIG. IV.24: Voltampérométrie cyclique sur MoO_x dans H_2SO_4 1 M, à $25^\circ C$ à une vitesse de balayage de 10 mV/s. Potentiel de départ : 500 mV/ESH, balayage vers la borne inférieure de 50 mV/ESH

L'étude de la potentialité électrocatalytique du matériau final ($Pt-MoO_x/C$) nécessite d'imposer un potentiel fixé à 65 mV/ESH pendant une durée de 18 minutes. Ce potentiel peut agir sur l'état d'oxydation du molybdène notamment en permettant l'in-

section de protons conduisant à la formation de bronzes de molybdène. Nous avons cherché à vérifier si ces conditions de travail pouvaient modifier le comportement de l'oxyde de molybdène. Pour cela nous imposons, sous atmosphère d'azote, le potentiel de 65 mV/ESH pendant 18 minutes. Comme le montre la figure IV.25 la forme du voltampérogramme n'est pas modifiée au cours de cette expérimentation.

Notre dernière démarche expérimentale consiste à analyser l'effet de l'adsorption de monoxyde de carbone sur MoO_x/C . Le protocole précédemment utilisé dans le paragraphe concernant l'étude du Vulcan est, dans ce cas, reproduit.

La figure IV.26 ne montre pas de modification de la réponse de l'oxyde de molybdène supporté vis-à-vis d'une éventuelle adsorption du CO. Nous en déduisons que le monoxyde de carbone ne s'adsorbe pas sur cette poudre d'oxydes supportés.

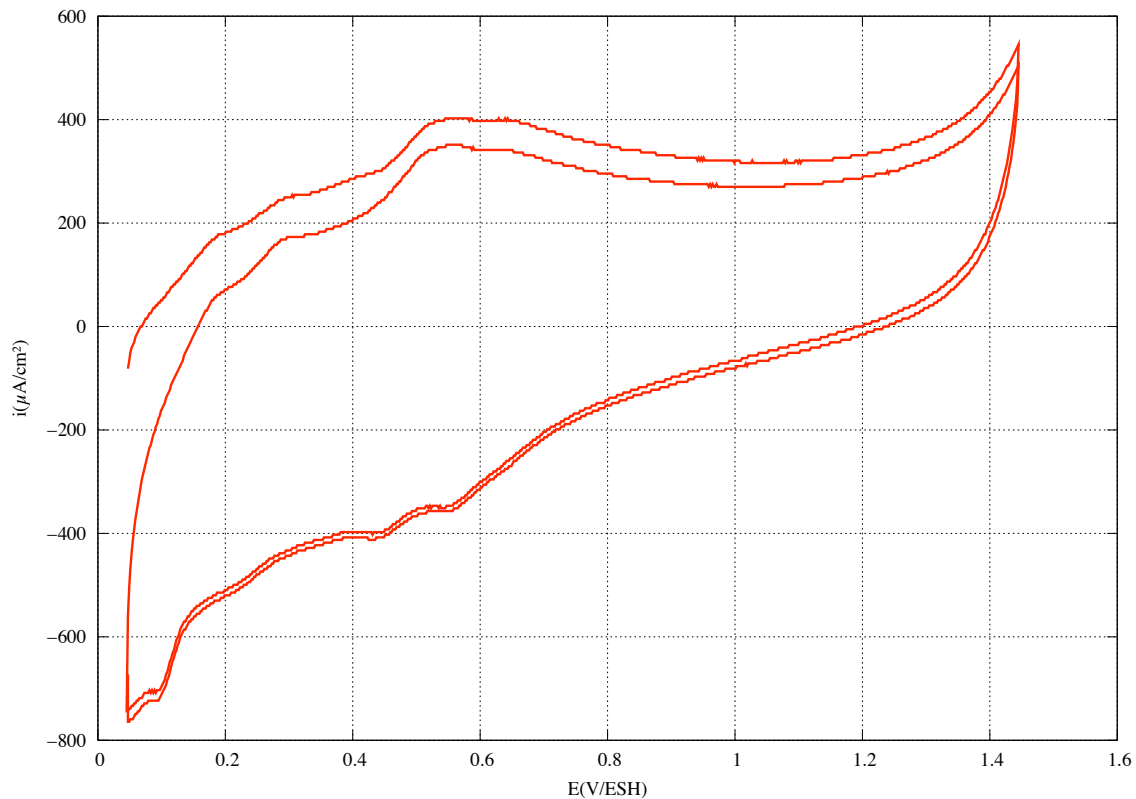


FIG. IV.25: Voltampérométrie cyclique sur MoO_x dans H_2SO_4 1 M, à $25^\circ C$ à une vitesse de balayage de 10 mV/s après 18 mn à 65 mV/ESH. Potentiel de départ : 65 mV/ESH, balayage vers la borne supérieure de 1450 mV/ESH

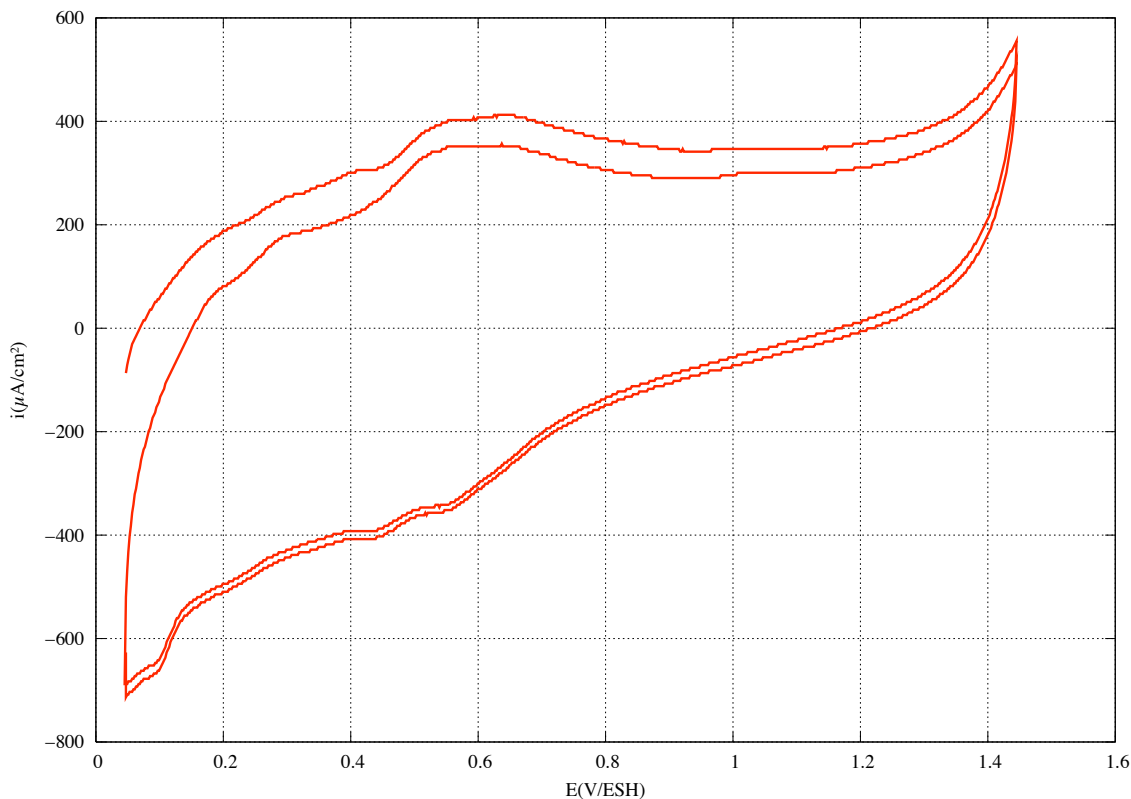


FIG. IV.26: Voltampérométrie cyclique sur MoO_x après adsorption de CO, dans H_2SO_4 1 M, à 25°C à une vitesse de balayage de 10 mV/s. Potentiel de départ : 65 mV/ESH, balayage vers la borne supérieure de 1450 mV/ESH

IV.3.2.2 Cas de l'oxyde de tungstène WO_x/C :

L'étude sous atmosphère inerte du comportement de l'oxyde de tungstène supporté sur la poudre de carbone, étape intermédiaire d'élaboration avant l'électrocatalyseur fonctionnel, nous permet d'avoir accès à la réponse électrochimique du tungstène. Dans un premier temps, nous avons réalisé une voltampérométrie cyclique en milieu acide sous atmosphère d'azote afin de mettre en évidence les éventuelles réactions intervenant à la surface du tungstène dans la fenêtre de potentiels utilisée. La figure IV.27 réalisée en milieu H_2SO_4 1 M à 25°C, pour une vitesse de balayage de 10 mV/s ne met pas évidence de nouveaux pics d'oxydoréduction du fait de la présence d'oxyde de tungstène sur la poudre carbonée.

Le protocole que nous utilisons pour étudier la capacité de l'électrocatalyseur à oxyder le monoxyde de carbone nous conduit à imposer le potentiel de 65 ou 45 mV/ESH pendant une durée de 18 minutes.

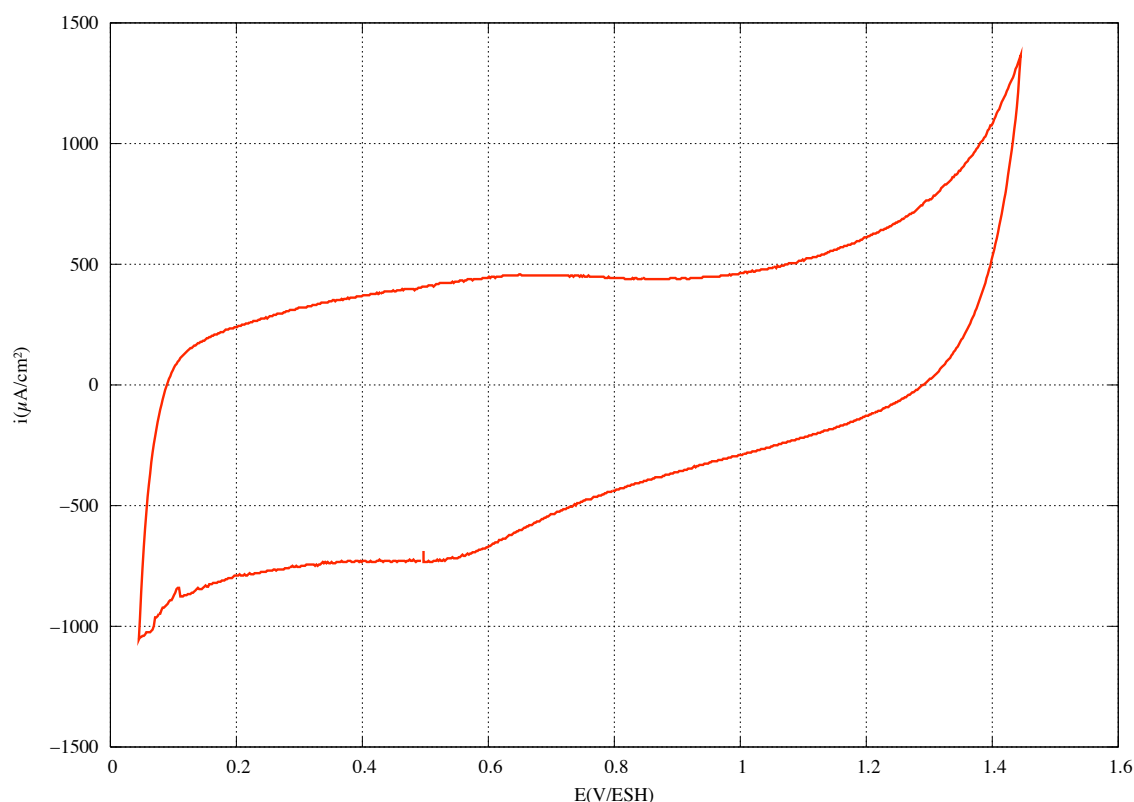


FIG. IV.27: Voltampérométrie cyclique sur WO_x , dans H_2SO_4 1 M, à $25^\circ C$ à une vitesse de balayage de 10 mV/s. Potentiel de départ : 500 mV/ESH, balayage vers la borne inférieure de 50 mV/ESH

Or à ces potentiels, nous sommes à la limite d'un changement de nombre d'oxydation du tungstène. Nous avons voulu analyser l'influence de ce protocole sur les différentes formes oxydées du tungstène et contrôler sa réponse électrochimique lorsqu'il est soumis à un balayage en potentiel.

La figure IV.28 représente la réponse électrochimique d'un échantillon de WO_x/C après avoir imposé 45mV/ESH pendant 18 minutes. Le voltampérogramme de l'oxyde de tungstène supporté n'a nullement changé.

L'effet de l'adsorption de monoxyde de carbone a été évalué en utilisant le protocole standard appliqué aux tests d'adsorption – oxydation du CO. La figure IV.29 présente la réponse d'un échantillon de poudre WO_x/C soumis à ce protocole. Nous pouvons remarquer que le monoxyde de carbone ne s'adsorbe pas à la surface de l'oxyde et n'influe pas sur la réponse électrochimique de l'oxyde. Nous observons uniquement le pic d'oxydoréduction lié à la présence du groupement hydroquinone à la surface du Vulcan XC72R et ce malgré l'activation thermique.

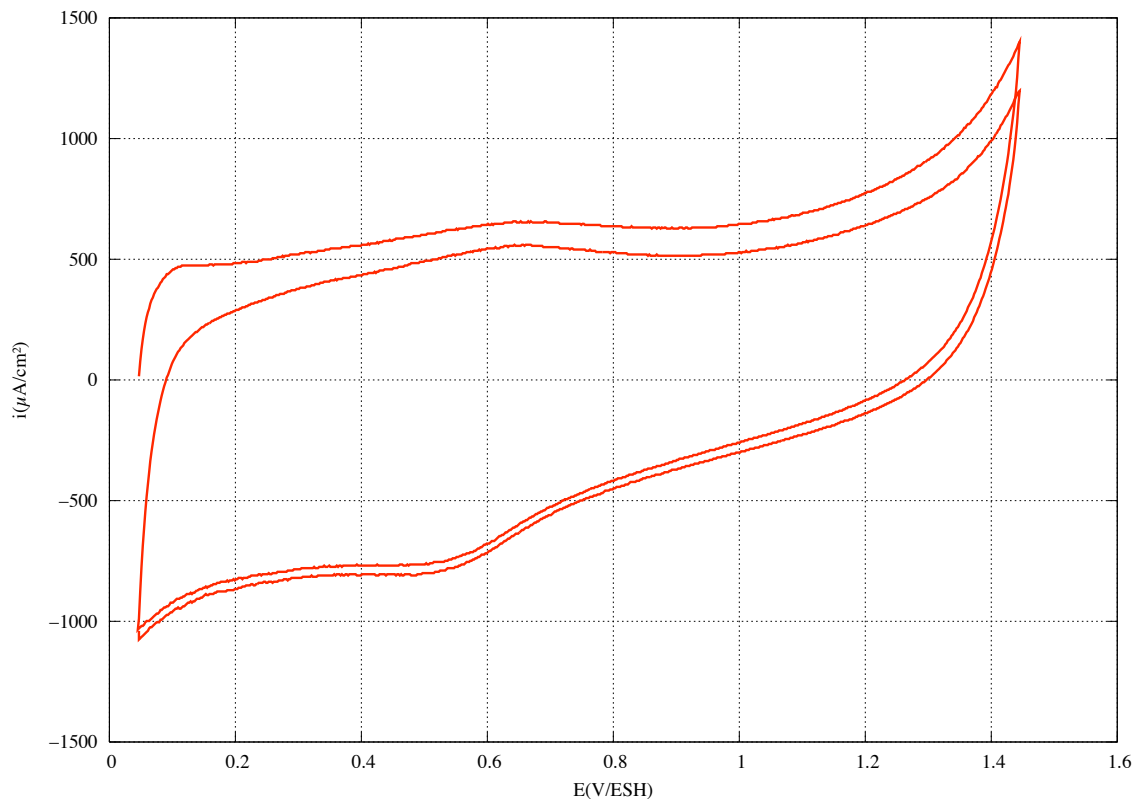


FIG. IV.28: Voltampérométrie cyclique sur WO_x , dans H_2SO_4 1 M, à $25^\circ C$ à une vitesse de balayage de 10 mV/s après 18 mn au potentiel de 65 mV/ESH. Potentiel de départ : 65 mV/ESH, balayage vers la borne supérieure de 1450 mV/ESH

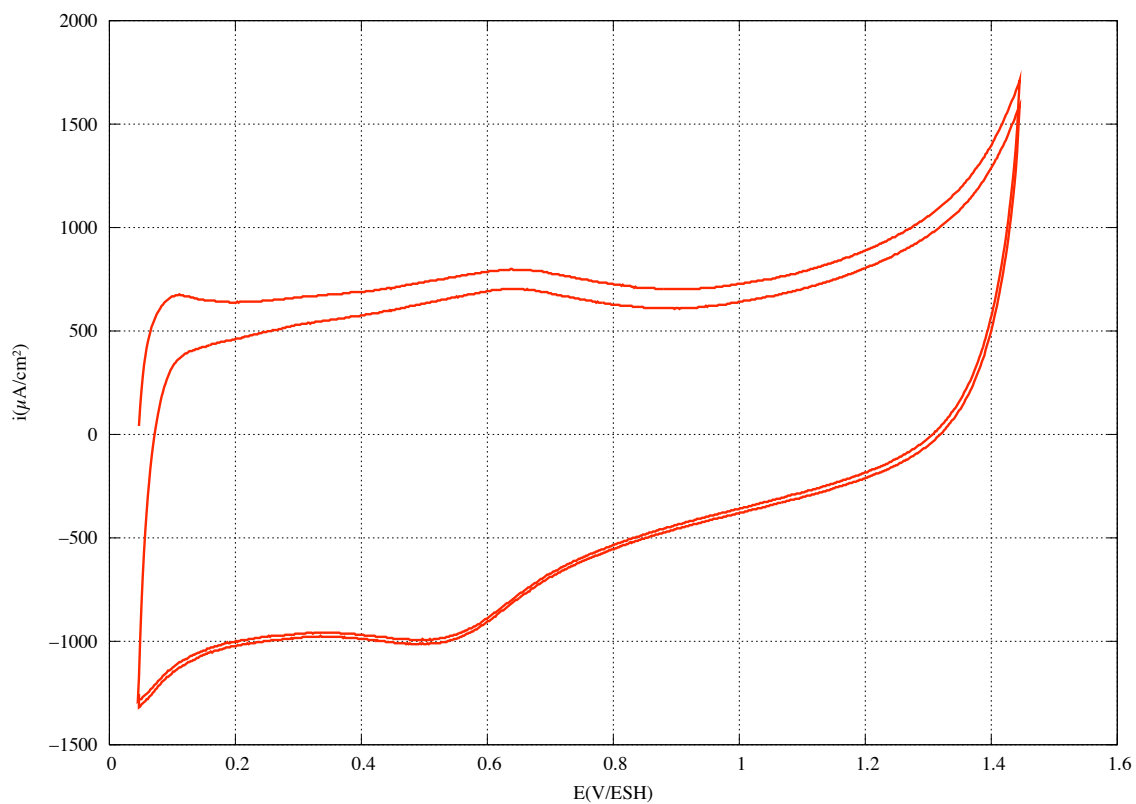


FIG. IV.29: Étude de l'oxydation de CO sur WO_x (H_2SO_4 1 M, à $25^\circ C$ et 10 mV/s. Potentiel de départ : 65 mV/ESH, balayage vers la borne supérieure de 1450 mV/ESH

IV.3.3 Étude électrochimique des électrocatalyseurs $Pt-MoO_x/C$ et $Pt-WO_x/C$:

IV.3.3.1 Cas de $Pt-MoO_x/C$:

a. Voltampérométrie cyclique sous atmosphère inerte :

Après avoir subi le régime d'impulsions de courant nécessaires à la réduction des sels de platine adsorbés en platine métal, nous effectuons une étude électrochimique du matériau qui est maintenant composé de nanoparticules de platine et d'oxyde métallique supportés sur de la poudre de carbone. Une première série de voltampérométries cycliques en milieu acide (H_2SO_4 1 M) réalisée sous atmosphère d'azote nous permet de caractériser le comportement de $Pt-MoO_x/C$. La figure IV.30 permet d'identifier la présence du pic de réduction des oxydes de platine situé vers 750 mV/ESH. De plus, nous pouvons discerner les UPD de l'hydrogène sur le platine bien que, dans cette zone de potentiel nous avons pu observer des pics d'oxydation du molybdène.

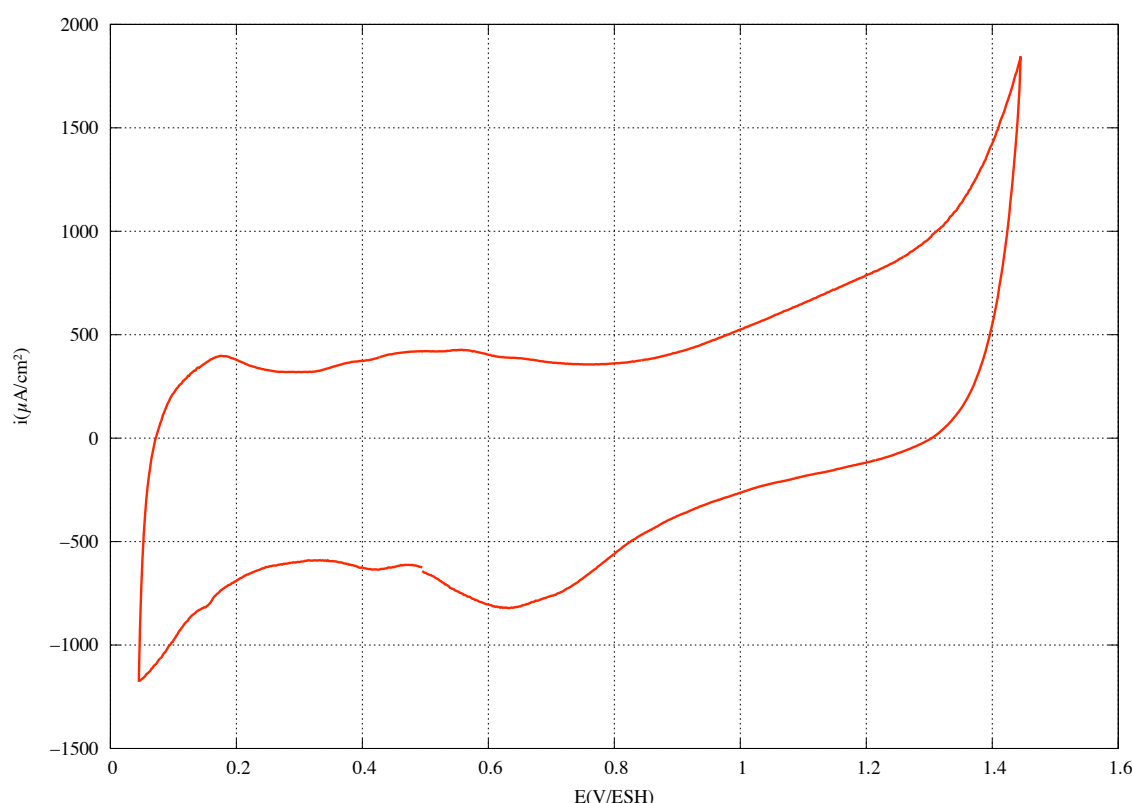


FIG. IV.30: Voltampérométrie cyclique sur $Pt-MoO_x/C$, dans H_2SO_4 1 M, à $25^\circ C$ à une vitesse de balayage de 10 mV/s. Potentiel de départ : 500 mV/ESH, balayage vers la borne inférieure de 50 mV/ESH

Cependant, la proportion de platine étant 3 fois celle de molybdène nous pouvons supposer qu'il s'agit bien des UPD de l'hydrogène sur le platine.

b. Adsorption – Oxydation du monoxyde de carbone :

Nous avons cherché à évaluer la capacité de ce matériau à oxyder le monoxyde de carbone à plus bas potentiel que le platine pur sous forme de nanoparticules. En effet, cela constitue une première indication de la tolérance du matériau vis-à-vis de la molécule CO. Pour ce faire, le protocole standard utilisé dans tous les tests d'adsorption – oxydation est reconduit. Ce protocole nous permet de mettre en évidence (figure IV.31) sur $Pt-MoO_x/C$ l'oxydation du monoxyde de carbone. Cette oxydation intervient de manière significative pour des potentiels situés autour de 900 mV/ESH, ce qui représente une faible amélioration par rapport au cas du platine pur nanoparticulaire.

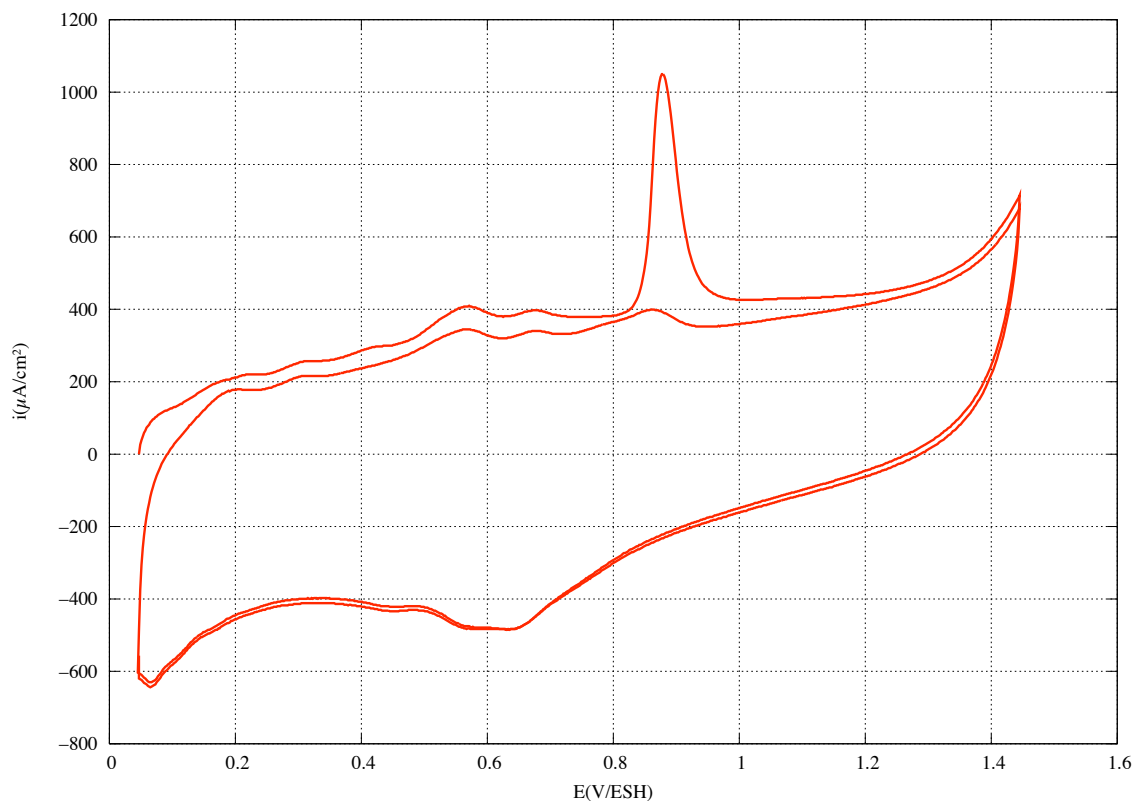


FIG. IV.31: Voltampérométrie cyclique sur $Pt-MoO_x/C$ après adsorption de CO, dans H_2SO_4 1 M, à 25°C à une vitesse de balayage de 10 mV/s. Potentiel de départ : 65 mV/ESH, balayage vers la borne supérieure de 1450 mV/ESH

Toutefois, l'oxydation du monoxyde de carbone semble débiter à très faible potentiel, aux alentours de 300 mV/ESH, mais cette oxydation ne concerne qu'une très faible quantité de charges indiquant qu'une faible proportion des sites de platine empoisonnés a été libérée.

c. Chronoampérométrie :

L'étude en chronoampérométrie permet de mieux cerner le comportement du matériau et sa réactivité vis-à-vis de l'oxydation du monoxyde de carbone en se rapprochant des conditions de fonctionnement d'une pile à combustible. Une première chronoampérométrie enregistrée sous dihydrogène pur (figure IV.32) nous a permis d'établir et de vérifier au bout de quelle durée le palier d'oxydation de l'hydrogène est atteint (limitation par la diffusion du carburant de pile).

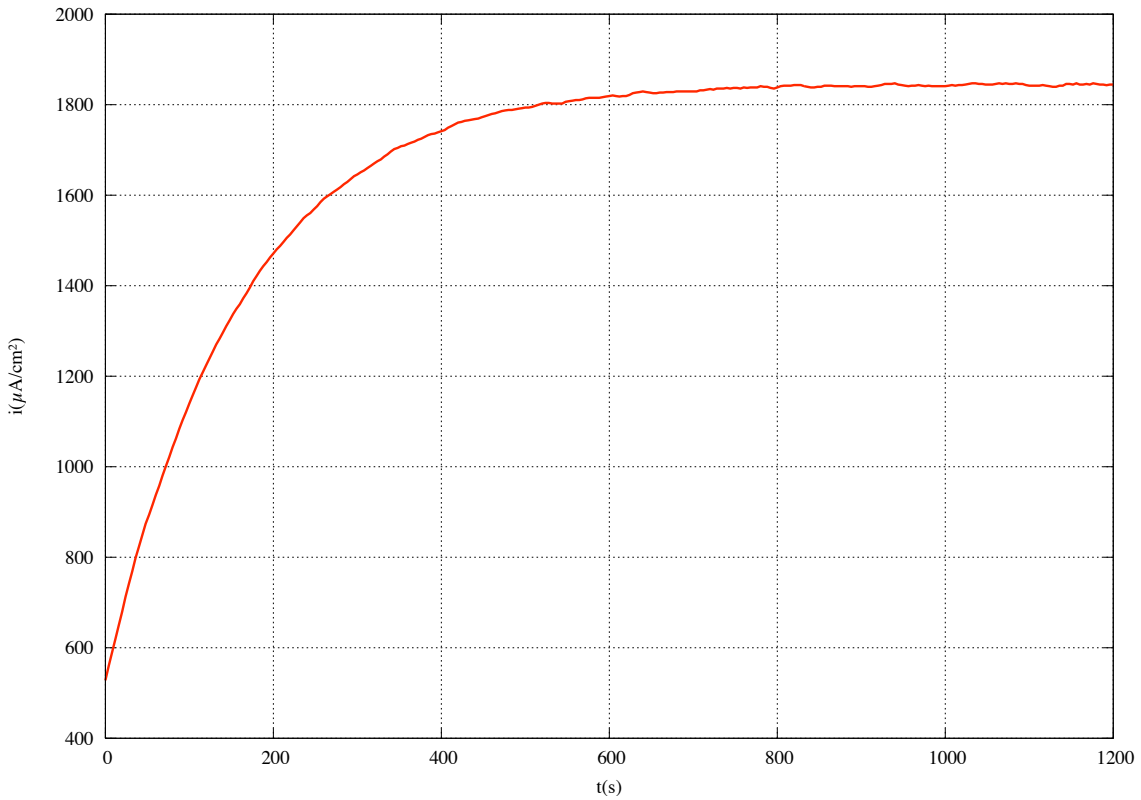


FIG. IV.32: Chronoampérométrie à 85 mV/ESH sous dihydrogène pur sur $Pt-MoO_x/C$ dans H_2SO_4 1 M à 25°C et 1500 trs/mn

À la suite de cette expérience sous dihydrogène pur qui permet également de valider le montage de la cellule ainsi que le montage électrique, nous procédons à l'étude de l'influence de la présence de CO dans le carburant sur le courant d'oxydation du dihydrogène. Il s'agit comme déjà décrit dans le précédent chapitre, de faire varier la nature du gaz barboté en solution et de suivre la variation de courant. La figure IV.33 permet de rendre compte des différentes étapes observées lors d'une étude en chronoampérométrie. Jusqu'à 2700 secondes, seul du dihydrogène pur est présent dans l'électrolyte nous pouvons donc remarquer le palier limite de diffusion du dihydrogène. Au temps $t = 2700$ s

nous introduisons le monoxyde de carbone (90 ppm) ; nous pouvons clairement observer l'effet bloquant de la molécule CO sur les sites de platine. Le nombre de sites de platine disponibles pour oxyder du dihydrogène diminue en fonction de la diffusion du CO dans l'électrolyte. Cette chute de courant est marquée puisqu'en seulement 600 secondes, le courant d'oxydation a perdu plus de 30 % de sa valeur maximale. Au-delà de 3200 secondes, l'arrivée de CO en solution est arrêtée et seul du dihydrogène pur alimente le système. Nous constatons très rapidement une remontée du courant d'oxydation malgré la présence en solution de traces de monoxyde de carbone. L'augmentation du courant est relative à la libération des sites de platine catalytiquement actifs. Cependant, seule une faible proportion de sites libérés peut être responsable d'une forte augmentation du courant. L'activité catalytique du matériau n'est donc pas intégralement recouvrée.

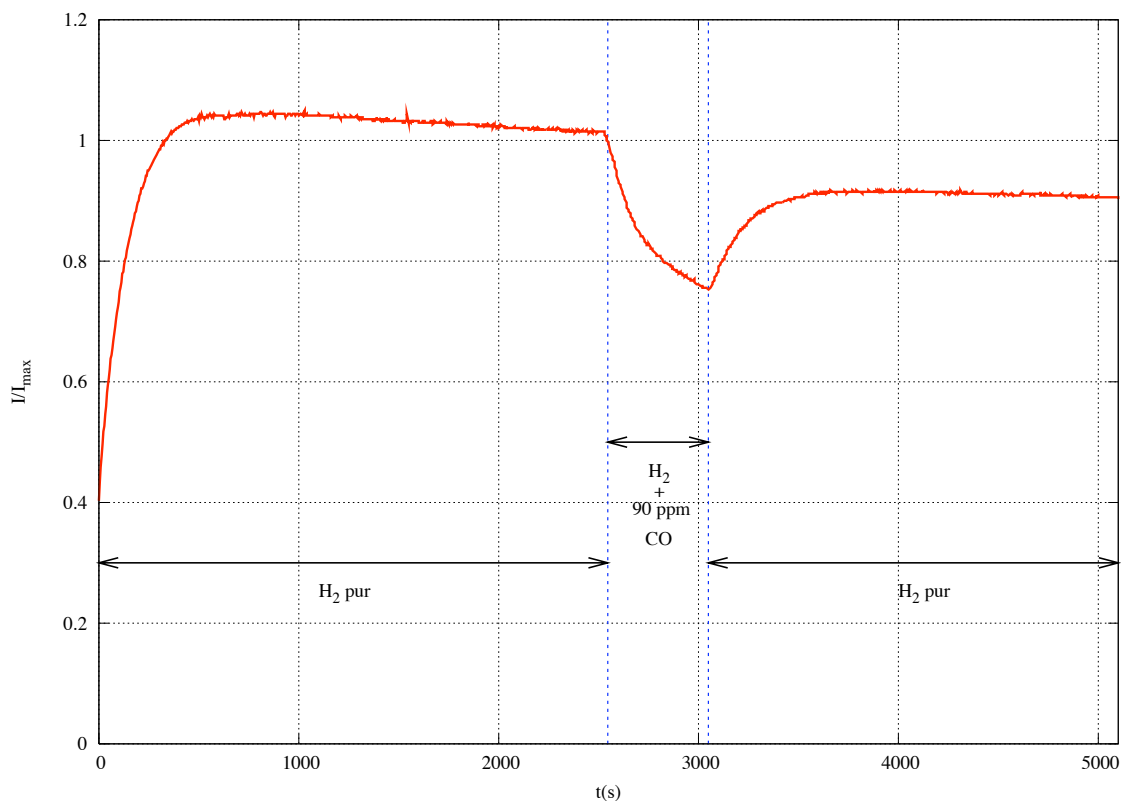


FIG. IV.33: Chronoampérométrie à 85 mV/ESH sur $Pt-MoO_x/C$ dans H_2SO_4 1 M à 25°C et 1500 trs/mn

De façon à mieux appréhender la capacité de nos nanoparticules de $Pt-MoO_x/C$ à travailler en milieu contaminé, nous avons réalisé une seconde chronoampérométrie en prolongeant la seconde étape du protocole au cours de laquelle le système électrochimique est alimenté par un mélange synthétique de type carburant de reformage (figure IV.34).

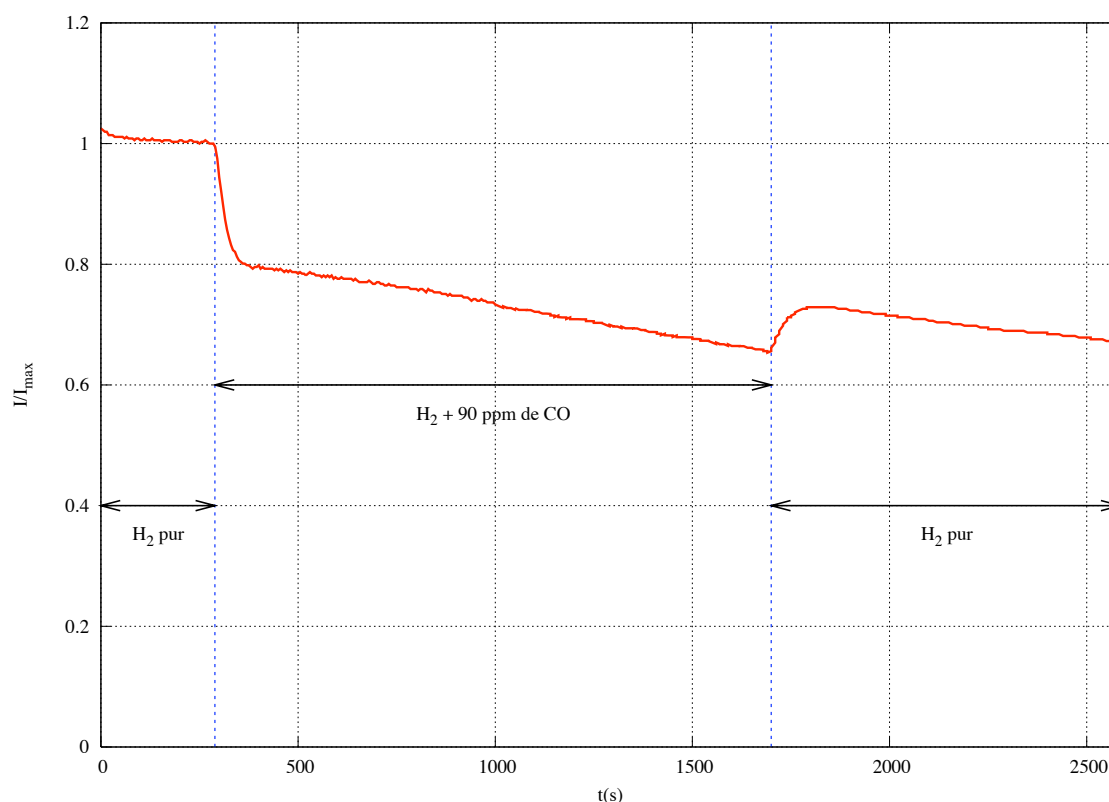


FIG. IV.34: Chronoampérométrie à 85 mV/ESH sur $Pt-MoO_x/C$ dans H_2SO_4 1 M à 25°C et 1500 trs/mn

À l'introduction du poison, l'activité catalytique chute brutalement. Puis, le courant diminue lentement dû à l'empoisonnement du platine. Lors de l'arrêt du CO, les particules de platine ont perdu une partie importante de leur activité.

IV.3.3.2 Cas de $Pt-WO_x/C$:

a. Voltampérométrie cyclique :

Nous avons en premier lieu étudié le comportement de nos nanoparticules de $Pt-WO_x/C$ en milieu acide sous atmosphère inerte (azote). La réponse de notre matériau présentée figure IV.35 fait distinctement apparaître la zone UPD de l'hydrogène caractéristique du platine, son allure générale est similaire à celle des nanoparticules de platine pur.

Toutefois, la réponse de ces agrégats nanométriques après adsorption de monoxyde de carbone, est bien différente de celle du platine pur. Les balayages en potentiels réalisés après adsorption de monoxyde de carbone pur permettent de déterminer à quels potentiels l'oxydation du CO intervient. Elle n'est cependant qu'un indicateur de la capacité

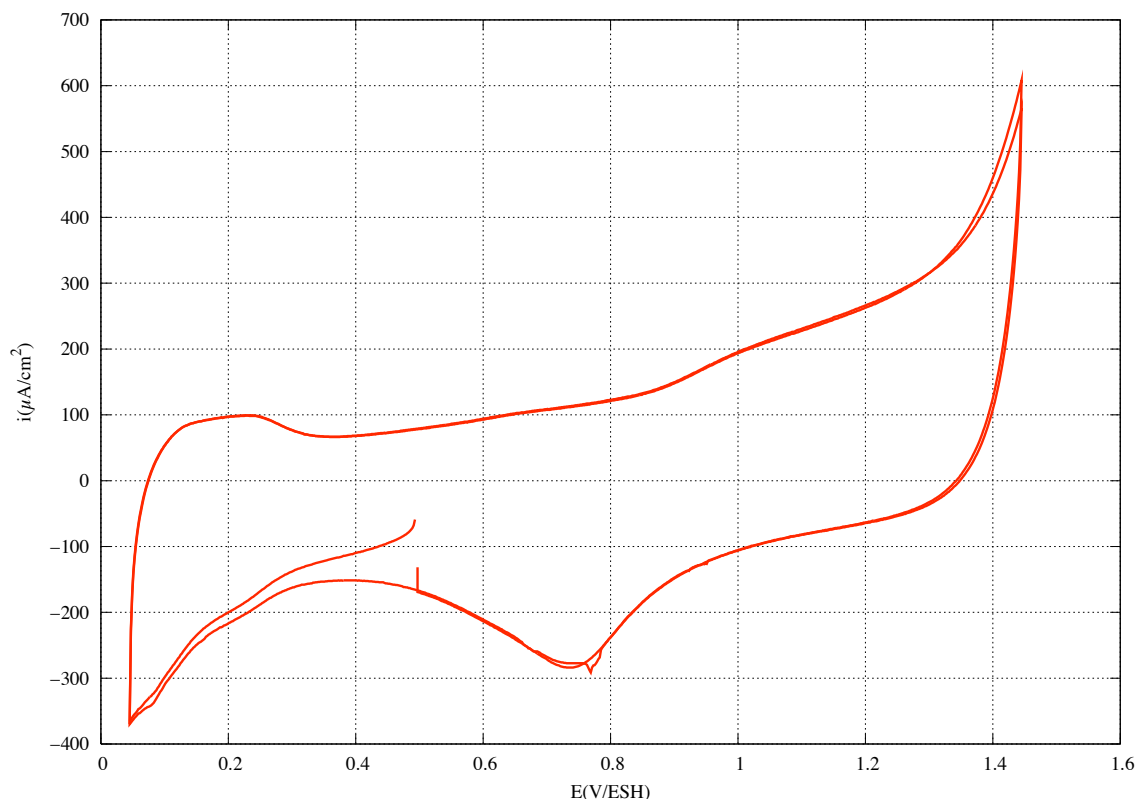


FIG. IV.35: Voltampérométrie cyclique sur $Pt-WO_x/C$, dans H_2SO_4 1 M, à $25^\circ C$ à une vitesse de balayage de 10 mV/s. Potentiel de départ : 500 mV/ESH, balayage vers la borne inférieure de 50 mV/ESH

du matériau à oxyder le CO et permet difficilement de prédire le comportement de ce matériau pour l'oxydation du mélange $H_2 + CO$ à bas potentiel (potentiel de l'anode à hydrogène). La figure IV.36 indique que le monoxyde de carbone s'oxyde sur $Pt-WO_x/C$ dès 370 mV/ESH. Un premier pic d'oxydation du CO est situé vers 500 mV/ESH alors qu'un second très similaire à celui obtenu pour des nanoparticules de platine est situé vers 920 - 930 mV/ESH.

L'absence de la zone UPD de l'hydrogène lors du premier balayage traduit un réel blocage de la surface de platine par la molécule poison. Au second balayage nous pouvons à nouveau observer ces UPD, donc une partie des sites de platine ont été libérés. La solution n'ayant pas été complètement purgée après l'adsorption de CO, nous retrouvons le second pic d'oxydation de CO. Le monoxyde de carbone dissous en solution et proche de l'électrode a pu à nouveau s'adsorber à la surface des sites de platine. Ce phénomène nous conduit à penser que le premier pic d'oxydation du CO constaté lors du premier balayage peut être relatif à l'amélioration de la tolérance au CO du catalyseur par l'intermédiaire probable d'un mécanisme bifonctionnel et qu'il traduit un effet directement lié aux oxydes

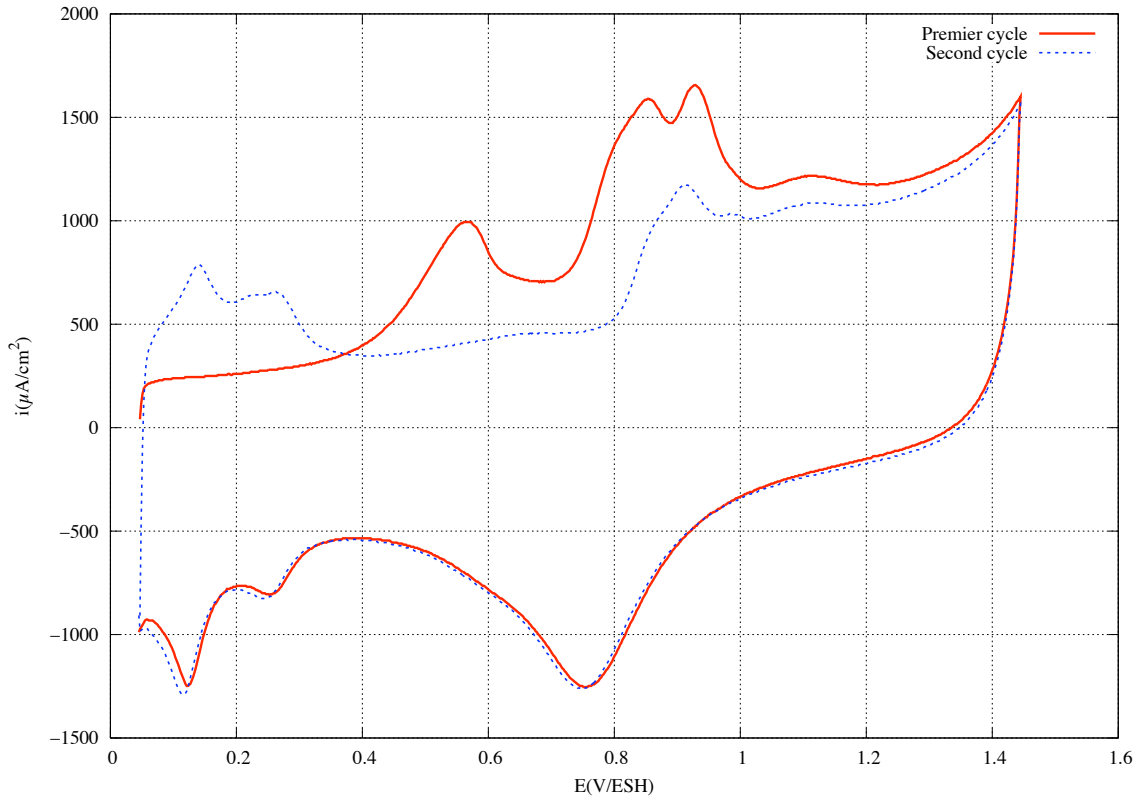


FIG. IV.36: Étude de l'oxydation de CO sur $Pt-WO_x/C$, dans H_2SO_4 1 M, à $25^\circ C$ à une vitesse de balayage de 10 mV/s. Potentiel de départ : 65 mV/ESH, balayage vers la borne supérieure de 1450 mV/ESH

de tungstène. L'étude en microscopie électronique en transmission et les résultats de la microanalyse X nous ont permis de mettre en évidence le fait que la surface de carbone semble être toujours recouverte d'oxydes de tungstène. Cependant, d'après les quantités de matières utilisées pour la synthèse de ce matériau qui découlent directement de nos objectifs de chargement ($Pt_{75}W_{25}$ et 30 % de métal en masse), la présence d'un film continu d'oxydes de tungstène est peu envisageable. Il est fort probable que la surface de carbone présente différents type de domaines (figure IV.37) :

- des domaines uniquement composés de nanoparticules de platine supportées
- des domaines uniquement composés d'oxydes WO_x supportés
- des domaines où les nanoparticules de platine et les oxydes de tungstène cohabitent intimement

Seuls les domaines présentant à la fois des nanoparticules de platine et des oxydes WO_x/C suffisamment proches pourront permettre une promotion de l'oxydation du monoxyde de carbone (électrocatalyse de contour) , WO_x permettant l'oxydation du CO en CO_2 par l'intermédiaire d'un bronze ou d'un oxy-hydroxyde [84, 85, 86, 87, 88]. Les

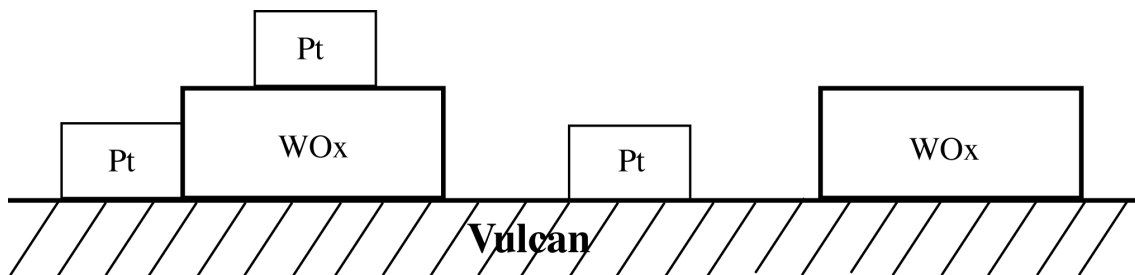


FIG. IV.37: Représentation schématique des différents types de domaines présents à la surface du noir de carbone

deux pics d'oxydation (500 mV/ESH et 920 mV/ESH) de la figure IV.36 sont vraisemblablement relatifs à ces différents types de sites catalytiques. Le second pic, très proche de celui observé sur le platine pur, est très probablement représentatif de particules de platine isolées (particules trop éloignées de WO_x).

b. Chronoampérométrie :

Les résultats obtenus en voltampérométrie cyclique ont montré que l'oxydation du monoxyde de carbone sur les nanoparticules de $Pt-WO_x/C$ intervient à plus bas potentiel que sur le platine pur (oxydation dès 370 mV/ESH). Cependant, ce résultat ne constitue qu'une première étape dans l'étude du comportement du matériau, il ne permet pas d'extrapoler sur son fonctionnement en conditions réelles. L'étude en chronoampérométrie, à un potentiel de 85 mV/ESH pour divers mélanges gazeux est nécessaire.

La figure IV.38 qui représente la réponse en courant de nanoparticules de $Pt-WO_x/C$ pour un potentiel imposé de 85 mV/ESH fait apparaître trois zones distinctes. La première, située entre 0 et 1800 secondes représente un plateau qui correspond au courant limite de diffusion du dihydrogène. Il s'agit de la valeur maximale du courant d'oxydation du dihydrogène. Au temps $t = 1800$ s, nous introduisons la molécule poison dans le carburant sous la forme de 90 ppm de CO. Cette deuxième zone montre le rapide blocage d'une partie de la surface de platine représenté par la chute rapide du courant d'oxydation du dihydrogène à partir de l'introduction du CO en solution. Cette zone qui se prolonge jusqu'à 5400 secondes permet surtout de constater la « stabilisation du courant ».

Nous pouvons noter qu'au bout de ces 3600 secondes, la valeur du courant d'oxydation est toujours supérieure à plus de 70 % du courant initial. Une petite proportion de sites de platine libres peu représenter une forte proportion du courant d'oxydation. Stamenkovic et col. [124] ont montré dans le cas de la réduction de l'oxygène sur platine,

qu'une surface partiellement bloquée peut tout à fait produire une quantité de courant très proche de celle d'une surface libre.

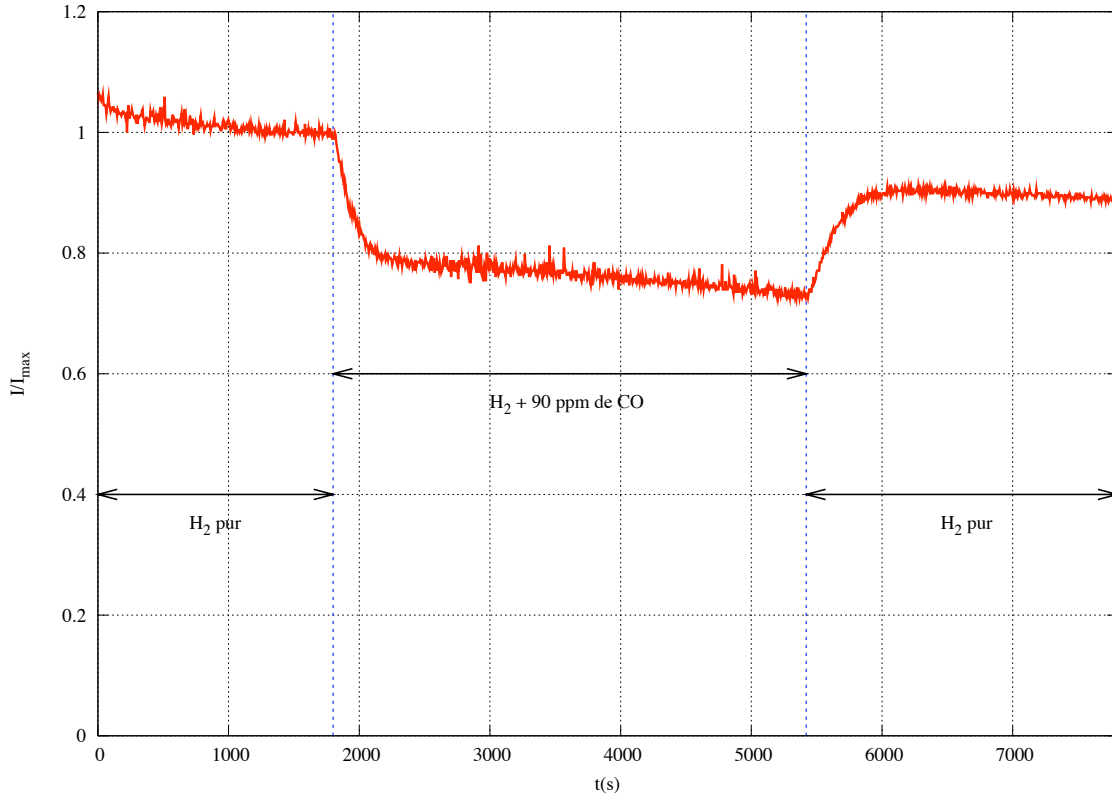


FIG. IV.38: Chronoampérométrie à 85 mV/ESH sur $Pt-WO_x/C$ dans H_2SO_4 1 M à 25°C et 1500 trs/mn

Le fait qu'au bout d'une heure la valeur du courant d'oxydation soit stable et située vers 70 % du courant initial d'oxydation de l'hydrogène tend à confirmer l'hypothèse proposant des domaines mixtes, platine – oxydes métalliques, fortement intriqués. La figure IV.37 représente schématiquement ces différents domaines. On suppose alors implicitement que le CO qui s'adsorbe sur les nanoparticules de platine en contact avec l'oxyde métallique est suffisamment mobile pour aller s'oxyder sur cet oxyde.

Lors de l'introduction du carburant réel ($H_2 + CO$), la chute de courant pourrait être attribuée aux particules de platine isolées, c'est-à-dire hors de portée des particules d'oxydes et des sources d'oxygène nécessaire à l'oxydation du CO qu'elles représentent. Alors que les zones présentant des particules de platine voisines d'oxydes WO_x seraient responsables du plateau d'oxydation que nous pouvons observer. Un équilibre entre la formation d'espèces oxygénées (OH par exemple) à la surface de WO_x et l'oxydation de CO en CO_2 pourrait s'établir. Cet équilibre contribue pour l'essentiel à la formation

de ce plateau. Les particules de platine isolées sont bloquées irréversiblement. Après 5400 secondes, la troisième zone qui met en évidence une libération des sites de platine concerne donc uniquement les particules de platine voisines d'agrégats de WO_x. Ces sites sont libérés au fur et à mesure de l'appauvrissement de l'électrolyte en monoxyde de carbone. Certains sites de platine étant bloqués de façon permanente, nous ne pouvons pas retrouver la totalité du courant d'oxydation du dihydrogène.

Cette chronoampérométrie permet de mettre en avant la capacité de notre électrocatalyseur à promouvoir l'oxydation du monoxyde de carbone. L'oxydation du mélange H₂ + CO nous indique que le blocage de la surface est seulement partiel et le matériau d'anode est toujours capable de fournir une importante partie du courant maximal (ce qui ne traduit pas non plus nécessairement une libération quasi complète de la surface). De plus, la libération des sites après l'arrêt de l'alimentation en CO est rapide et permet de récupérer la quasi totalité du courant de départ. Nous pouvons toutefois noter que l'ensemble de la courbe est affecté par une légère pente négative, nous retrouvons cette pente au cours des différents tests de chronoampérométrie que nous avons effectués et ceci de façon systématique quelque soit les matériaux testés. Ce comportement pourrait s'expliquer par une modification lente et constante de la surface de l'électrode. Toutefois, il paraît difficile de l'attribuer à un phénomène physico-chimique identifié.

Le comportement de nanoparticules de platine pur (E-Tek Pt/C 10%) vis-à-vis de l'oxydation du mélange H₂ + CO est très différent de celui de notre matériau (figure IV.39). En effet, le monoxyde de carbone bloque rapidement la surface et empêche l'oxydation du dihydrogène ; cela se traduit sur la courbe de chronoampérométrie par une chute rapide du courant qui n'est plus que de 30 % du courant initial au bout de seulement 20 minutes. À terme, le CO va recouvrir entièrement la surface des particules et le courant tendra alors vers zéro. Dans ces mêmes conditions, notre matériau montre une chute du courant beaucoup plus modérée mais surtout un courant d'oxydation proche de 80 % de la valeur initiale. Le phénomène marquant représenté par cette chronoampérométrie est la stabilisation du courant d'oxydation du dihydrogène. Les nanoparticules de Pt-WO_x/C que nous avons développées et testées permettent une amélioration significative vis-à-vis de l'oxydation du mélange H₂ + CO par comparaison au platine pur.

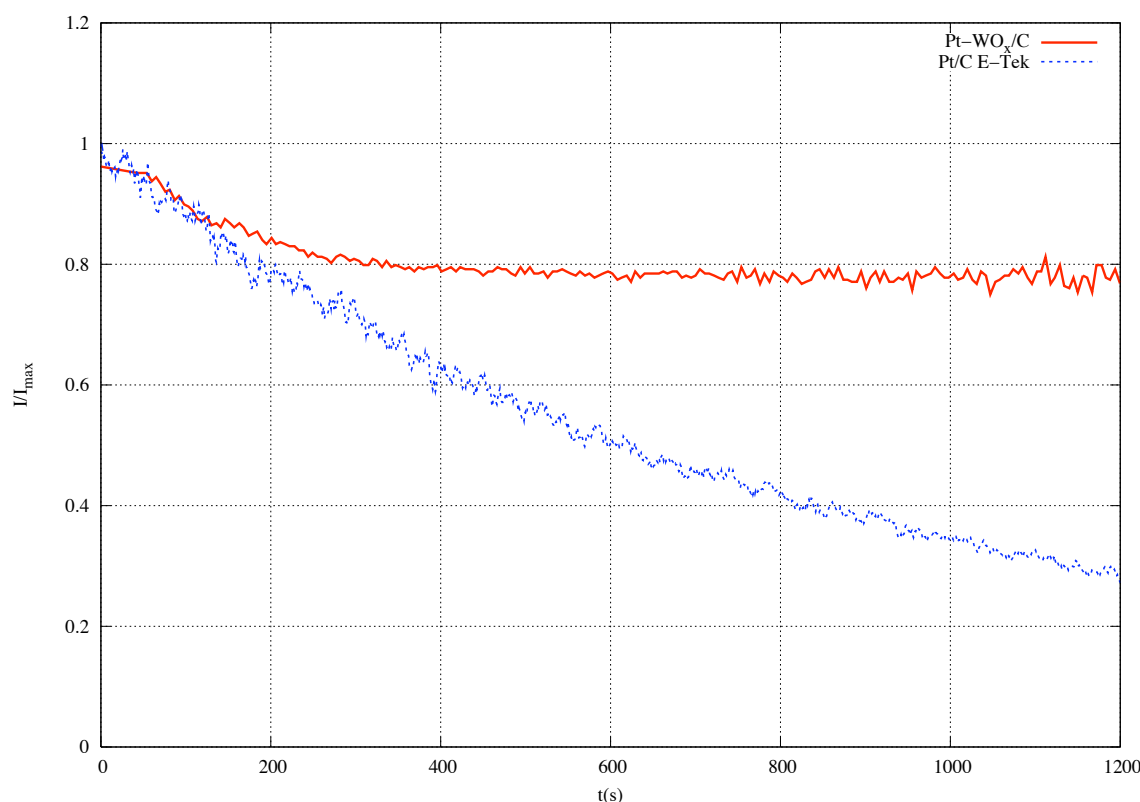


FIG. IV.39: Chronoampérométrie à 85 mV/ESH dans H_2 + 90 ppm de CO sur $Pt-WO_x/C$ et Pt/C (E-Tek) dans H_2SO_4 1 M à 25°C et 1500 trs/mn

Conclusion :

Dans ce quatrième et dernier chapitre de ce travail de thèse, nous avons étudié des nanoparticules d'électrocatalyseurs composite platine – oxydes métalliques à base de molybdène et de tungstène. L'élaboration de nanoparticules bien définies par une méthode d'imprégnations multiples et de réduction électrochimique a fait l'objet d'une première partie qui a permis de décrire les étapes particulières de notre protocole d'élaboration. Par la suite nous avons caractérisé ces agrégats de manière à préciser la nature de ces matériaux électrocatalytiquement actifs. L'étude électrochimique des nanoparticules de $Pt-MoO_x/C$ et $Pt-WO_x/C$ présentée en fin de chapitre permet de révéler le comportement de ces matériaux vis-à-vis de l'oxydation du monoxyde de carbone et notamment de caractériser leur capacité à fonctionner en milieu contaminé. Ces résultats mettent en avant la capacité de ces électrocatalyseurs à promouvoir l'oxydation du monoxyde de carbone. L'addition d'oxydes métalliques semble favoriser l'oxydation du CO par l'intermédiaire d'un mécanisme de type bifonctionnel (chapitre I) où l'oxyde métallique sert de réservoir à oxygène. Ce mécanisme nécessite une forte intrication entre les particules de platine

et les zones d'oxydes métalliques. La présence d'un mélange de domaines constitués de platine seul et de domaines où le platine et les oxydes sont en contact est appuyée à la fois par les réponses électrochimiques observées en voltampérométrie cyclique comme en chronoampérométrie.

Conclusion Générale

Le développement à grande échelle des piles à combustibles basse température de type PEMFC hydrogène – oxygène (air) et notamment comme élément de traction pour véhicule passe par l'utilisation de carburant issu du reformage des hydrocarbures ou des alcools simples. Toutefois, ce développement impose de lever encore un certain nombre de verrous technologiques. Un des problèmes rencontrés qui concerne spécifiquement le platine du catalyseur de l'anode est la présence de traces de monoxyde de carbone dans le dihydrogène reformé. L'utilisation du platine comme matériau d'anode de pile est nécessaire du fait des qualités catalytiques propres à ce métal ; cependant celui-ci est très sensible à certaines molécules « poisons » particulièrement au monoxyde de carbone qui, en s'adsorbant fortement sur les sites catalytiques de platine a pour effet d'inhiber la capacité du platine à électro-oxyder le dihydrogène.

À ce jour les études engagées se sont essentiellement intéressées à l'élaboration et l'analyse de nouveaux matériaux d'anode bimétalliques à base de platine et d'un métal multivalentiel. Deux approches sont explorées. Celles-ci reposent sur deux démarches différentes. La première permet une amélioration de la tolérance au monoxyde de carbone grâce à un affaiblissement probable de la liaison Pt-CO rendue possible par une modification de la structure électronique du platine lors de la formation d'un alliage entre le platine et un second métal judicieusement choisi. La deuxième permet d'obtenir une amélioration de la tolérance au CO en réalisant l'oxydation du CO en CO₂ par l'intermédiaire d'une catalyse dite de « contour » où le second métal présent sous forme oxydée, au potentiel de fonctionnement de l'anode de pile, joue le rôle de réservoir d'espèces oxygénées. Il s'agit ici d'un mécanisme « bifonctionnel ». Les différentes recherches menées dans ce domaine tentent d'exploiter ces deux effets afin d'obtenir un électrocatalyseur performant permettant l'utilisation de combustibles provenant du reformage.

Notre étude s'est articulée autour de cette problématique et a eu pour but de tenter de développer de nouveaux matériaux électrocatalytiquement actifs, utilisables en anode de pile à combustible. La majeure partie de ce travail de thèse a été consacrée à l'élaboration, la caractérisation physique et l'évaluation des performances électrochimiques de ces nouveaux matériaux d'anode de pile à combustible basse température (PEMFC), peu sensibles à l'empoisonnement par le monoxyde de carbone. Notre choix s'est fixé sur deux classes de matériaux. La première classe concerne les alliages bimétalliques platine-molybdène mais aussi platine-tungstène nanoparticulaires supportés. La seconde

classe de matériaux inclut les composites métal-oxydes de métaux de transition et plus spécifiquement les composites Pt-MoO_x et Pt-WO_x.

Au début de notre étude, nous nous étions assigné plusieurs objectifs : d'abord d'élaborer des matériaux électrocatalytiquement actifs, ensuite de pratiquer les caractérisations physiques utiles à une meilleure définition de ces électrocatalyseurs tant au plan de leurs propriétés cristallochimiques de volume que de surface, enfin d'engager les tests électrochimiques afin d'en apprécier leurs potentialités vis-à-vis de l'oxydation du dihydrogène. La partie restante de cette étude a porté sur la mise au point d'expérimentation couplées électrochimie-spectroscopie d'absorption X. À l'heure actuelle, l'électrochimie interfaciale tente de mettre en œuvre ce type d'expérimentations. L'absorption X, technique non destructive, permet de suivre en temps réel les évolutions essentielles à l'interface électrode-électrolyte (modifications de structures cristallographique et électronique).

Notre démarche nous a amenés, tout d'abord, à étudier le comportement d'alliages massifs platine-molybdène et platine-tungstène vis-à-vis de l'oxydation du monoxyde de carbone. La synthèse de tels alliages a constitué en elle même une étape difficile de ce travail notamment pour le cas de l'alliage platine-tungstène où peu d'informations sont disponibles. Les résultats obtenus en électrochimie pour ces alliages massifs ont montré une amélioration sensible de la réactivité vis-à-vis de l'oxydation de la molécule CO par rapport au platine pur. Ces résultats nous ont incités à élaborer des nanoparticules à partir de nos alliages. Pour cela, nous avons utilisé la technique d'ablation laser (Chapitre II). Cette technique nous a permis de réaliser des nanoparticules homogènes en taille et d'un diamètre moyen (environ 2,6 nm), suffisamment petit pour les rendre intéressantes du point de vue électrocatalytique. Les résultats des études électrochimiques menées sur ces nanoagrégats d'alliages platine-molybdène ou platine-tungstène ont confirmées le comportement déjà observé pour les alliages massifs. L'amélioration de la tolérance au CO de ces matériaux, bien que réelle, se heurte à des problèmes de stabilité de l'alliage comme nous avons pu le constater pour le cas des particules Pt₈₀W₂₀.

Comme nous l'avons confirmé par nos résultats des chapitres II et III, la structure et la composition d'extrême surface de ces alliages massifs comme nanoparticulaires, varient de façon difficilement contrôlable du fait de la réactivité chimique du molybdène. Le problème est encore plus marqué dans le cas des nanoparticules d'alliage platine-tungstène qui présentent une corrosion électrochimique de l'élément le moins noble (effet

d'alliage insuffisant pour stabiliser le tungstène, métal très oxydable).

Notre seconde approche qui semble vraiment prometteuse (chapitre IV) consiste à déposer des nanoparticules de platine sur une couche mince d'oxydes de molybdène ou de tungstène supportés afin d'obtenir, par diffusion de surface des espèces chimiques couplée à un mécanisme bifonctionnel, une faible sensibilité à la présence de CO. En effet, malgré le dépôt d'une quantité de platine très faible, l'empoisonnement par le monoxyde de carbone reste modérée et la stabilité des oxydes semble bonne. Il pourrait s'agir, ici, d'une méthode d'avenir pour obtenir des anodes de piles à combustibles peu coûteuses et peu sensibles à l'empoisonnement par CO donc utilisables avec des reformeurs, seule solution envisageable actuellement pour les PAC de traction des véhicules. Il reste cependant à confirmer le fonctionnement électrocatalytique de ces composites par deux études de type fondamental. Il faudrait très certainement étudier l'effet de la taille des nanoparticules de platine qui pourrait intervenir non seulement sur l'adsorption de CO et les cinétiques d'oxydation de $\text{H}_2 + \text{CO}$ mais aussi sur le transfert et la diffusion superficielle des espèces oxygénées entre oxyde et platine sur le périmètre de la nanoparticule de platine. Par ailleurs, il serait intéressant de comparer les recouvrements en CO en fonction du potentiel pour des nanoparticules de platine classiquement supportées sur carbone et pour celles qui sont déposées sur oxydes (conducteur électronique). L'EXAFS étant peu sensible à la présence de CO sur la surface du platine, il faudrait probablement rechercher une autre spectroscopie *in situ* pour avoir une démonstration indiscutable de l'intérêt des composites platine-oxydes que nous proposons.

Bibliographie

- [1] W. Vielstich, A. Lamm, A. Gasteiger, *Handbook of Fuel Cells : Fundamentals, Technology and Applications*, J. Wiley & Sons (2003).
- [2] P. Stevens, E. Novel-Catin, A. Hammou, C. Lamy, M. Cassir, *Piles à Combustibles - Techniques de l'ingénieur, Traité Génie électrique D*, (2000), 3340.
- [3] K.A. Friedrich, F. Henglein, U. Stimming, W. Unkauf, *Electrochim. Acta* **45**, (2000), 3283.
- [4] I. Lee, K.Y. Chan, D. Phillips, *Ultramicroscopy* **75**, (1998), 69.
- [5] Y. Guo, A.R. Guadalupe, *Langmuir* **15**, (1999), 759.
- [6] A.Y. Stakheev, L.M. Kustov, *Appl. Catal. A* **188**, (1999), 3.
- [7] E. Auer, A. Freund, J. Pietsch, T. Tacke, *Appl. Catal. A* **173**, (1998), 259.
- [8] W. Romanowski, *Surf. Sci.* **18**, (1969), 373.
- [9] J.J. Blurton, *Cat. Rev. Sci. Eng.* **9**, (1974), 209.
- [10] R. Van Harddeveld, A. Van Montfoort, *Surf. Sci.* **4**, (1966), 396.
- [11] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* **138**, (1991), 2334.
- [12] L. Gerbaux, *Thèse*, INP Grenoble (1997).
- [13] S. Mukerjee, J. McBreen, *J. Electroanal. Chem.* **448**, (1998), 163.
- [14] D.R. Short, A.N. Mansour, J.W. Cook Jr, D.E. Sayers, J.R. Katzer, *J. Catal.* **82**, (1983), 299.
- [15] Y. Takasu, N. Ohashi, X.-G. Zhang, Y. Murakami, H. Minagawa, S. Sato, K. Yahikozawa, *Electrochim. Acta* **41**, (1996), 2595.
- [16] G. Tamizhmani, J.P. Dodelet, D. Guay, *J. Electrochem. Soc.* **143**, (1996), 18.
- [17] M. Srour, *Thèse*, INP Grenoble (1999).
- [18] A. Kabbabi, F. Gloaguen, F. Andolfatto, R. Durand, *J. Electroanal. Chem.* **373**, (1994), 251.
- [19] M. Watanabe, H. Sei, P. Stoneheart, *J. Electroanal. Chem.* **261**, (1989), 375.
- [20] J.O'M. Bockris, N. Reddy, *Modern Aspects of Electrochemistry* **2**, (1970), 1153.
- [21] A.J. Appleby, M. Chemla, H. Kita, G. Bronoël, *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, eds A.J. Bard, M. Dekker, **vol. 9**, Part A, (1982), 384.

- [22] P.N. Ross, P. Stoneheart, *J. Res. Inst. Catalysis* **22**, (1974), 22.
- [23] W. Vogel, J. Lundquist, P.N. Ross, P. Stonheart, *Electrochim. Acta* **20**, (1975), 79.
- [24] P. Stoneheart, P.N. Ross, *Electrochim. Acta* **21**, (1975), 441.
- [25] J.J.T.T. Vermeiljen, L.J.J. Janssen, G.J. Visser, *J. Appl. Electrochem.* **27**, (1997), 497.
- [26] M. Enyo, *Comprehensive Treatise of Electrochemistry* vol. **7**, Plenum Press, New-York (1983).
- [27] V.S. Bagotzky, N.V. Osetrova, *J. Electroanal. Chem.* **43**, (1973), 233.
- [28] R.M.Q. Mello, E.A. Ticianelli, *Electrochim. Acta* **42**, (1997), 1031.
- [29] K.J. Vetter, *Electrochemical Kinetics*, Academic Press, New-York (1967).
- [30] N.M. Markovic, P.N. Ross, *Electrochim. Acta* **45**, (2000), 4101.
- [31] B.M. Rush, J.A. Reimer, E.J. Cairns, *J. Electrochem. Soc.* **148**, (2001), A137.
- [32] B.E. Hayden, *Single-Crystal Surfaces as Model Platinum-Based Hydrogen Fuel Cell* in A. Wieckowski, E.R. Savinova, C.G. Vayenas (eds), "Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticules Surfaces", M. Dekker Inc., New York (2003).
- [33] H.A. Gasteiger, N.M. Markovic, P.N. Ross, *J. Phys. Chem.* **99**, (1995), 16757.
- [34] H.A. Gasteiger, N.M. Markovic, P.N. Ross, E.J. Cairns, *J. Phys. Chem.* **98**, (1994), 617.
- [35] M. Watanabe, S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.* **206**, (1986), 197.
- [36] N.M. Markovic, B.N. Grgur, C.A. Lucas, P.N. Ross, *J. Phys. Chem. B* **103**, (1999), 487.
- [37] C. Lamy, J.-M. Léger, J. Clavillier, R. Parsons, *J. Electroanal. Chem.* **150**, (1983), 71.
- [38] C. Lamy, B. Beden, J.-M. Léger, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **3**, (1985), 421.
- [39] M. Shibata, N. Furuya, M. Watanabe, S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.* **263**, (1989), 97.
- [40] B. Beden, S. Bilmes, C. Lamy, J.-M. Léger, *J. Electroanal. Chem.* **170**, (1984), 305.
- [41] J. Sobkowski, A. Czerwinski, *J. Phys. Chem.* **89**, (1985), 265.
- [42] V.E. Kazarinov, V.N. Andreev, A.V. Shlepakov, *Electrochim. Acta* **34**, (1989), 905.

- [43] S. Mukerjee, J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.* **143**, (1996), 2285.
- [44] W.F. Lin, T. Iwasita, W. Vielstich, *J. Phys. Chem.* **103**, (1999), 3250.
- [45] H.A. Gasteiger, N.M. Markovic, P.N. Ross, *J. Phys. Chem.* **99**, (1995), 8290.
- [46] D. Kardash, C. Korzeniewski, N.M. Markovic, *J. Electroanal. Chem.* **500**, (2001), 518.
- [47] S.J. Lee, S. Mukerjee, E.A. Ticianneli, J. McBreen, *Electrochim. Acta* **44**, (1999), 3283.
- [48] S. Mukerjee, R.C. Urian, *Electrochim. Acta* **47**, (2002), 3219.
- [49] B. Imelik, G. Martin, A. Renouprez, *Catalyse par les métaux*, Editions CNRS (1984).
- [50] P. Wolohan, P.C.H. Mitchell, D. Thompsett, S.J. Cooper, *J. Mol. Catal.* **A119**, (1997), 223.
- [51] T. Iwasita, F.C. Nart, W. Vielstich, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **94**, (1990), 1030.
- [52] M. Watanabe, S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.* **60**, (1975), 275.
- [53] J. McBreen, S. Mukerjee, *J. Electrochem. Soc.* **142**, (1995), 3399.
- [54] H.F. Oetjen, V.M. Schmidt, U. Stimming, F. Trila, *J. Electrochem. Soc.* **143**, (1996), 3838.
- [55] A. Kabbabi, R. Faure, R. Durand, B. Beden, F. Hahn, J.M. Leger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.* **444**, (1998), 41.
- [56] D. Aberdam, R. Durand, R. Faure, F. Gloaguen, J.L. Hazemann, E. Herrero, A. Kabbabi, O. Ulrich, *J. Electroanal. Chem.* **398**, (1995), 43.
- [57] V.M. Schmidt, R. Ianniello, H.F. Oetjen, H. Reger, *Proton Conducting Membrane Fuel Cells I*, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ, (1995), 1.
- [58] Z. Qi, A. Kaufman, *J. Power Sources* **113**, (2003), 115.
- [59] T. Iwasita, R. Dalbeck, E. Pastor, X. Xia, *Electrochim. Acta* **11/12**, (1994), 1817.
- [60] H.A. Gasteiger, N.M. Markovic, P.N. Ross, E.J. Cairns, *Electrochim. Acta* **11/12**, (1994), 1825.

- [61] R. Ianniello, V.M. Schmidt, U. Stimming, J. Stumper, A. Wallan, *Electrochim. Acta* **11/12**, (1994), 1863.
- [62] E. Antolini, L. Giorgi, F. Cardellini, E. Passalacqua, *J. Solid State Electrochem.* **5**, (2001), 131.
- [63] S. Mukerjee, J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.* **146**, (1999), 600.
- [64] E. Grantscharova-Anderson, A.B. Anderson, *Electrochim. Acta* **44**, (1999), 4543.
- [65] M.-S. Liao, C.R. Cabrera, Y. Ishikawa, *Surf. Sci.* **445**, (2000), 267.
- [66] H. Massong, H. Wang, G. Samjeské, H. Baltruschat, *Electrochim. Acta* **46**, (2000), 701.
- [67] M. Götz, H. Wendt, *Electrochim. Acta* **43**, (1998), 3637.
- [68] M. Watanabe, Y. Zhu, H. Uchida, *J. Phys. Chem. B* **104**, (2000), 1762.
- [69] E.M. Crabb, M.K. Ravikumar, *Electrochim. Acta* **46**, (2001), 1033.
- [70] B.N. Grgur, N.M. Markovic, P.N. Ross, *Electrochim. Acta*, **43**, (2001), 3631.
- [71] F. Vigier, C. Coutenceau, F. Hahn, E.M. Belgsir, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.* **563**, (2004), 81.
- [72] B.N. Grgur, N.M. Markovic, P.N. Ross, *J. Electrochem. Soc.* **146**, (1999), 1613.
- [73] P. Gouérec, M.C. Denis, D. Guay, J.P. Dodelet, R. Schulz, *J. Electrochem. Soc.* **147**, (2000), 3989.
- [74] A. Pozio, L. Giorgi, E. Antolini, E. Passalacqua, *Electrochim. Acta* **46**, (2000), 555.
- [75] S. Ball, A. Hodgkinson, G. Hoogers, S. Maniguet, D. Thompsett, B. Wong, *Electrochemical and Solid-State Letters* **5**, (2002), A31.
- [76] S. Mukerjee, S.J. Lee, E.A. Ticianelli, J. McBreen, B.N. Grgur, N.M. Markovic, P.N. Ross, J.R. Giallombardo, E.S. De Castro, *Electrochemical and Solid-State Letters* **2**, (1999), 12.
- [77] L. Giorgi, A. Pozio, C. Bracchini, R. Giorgi, S. Turtù, *Abstract (PF05) from Fourth International Conference of Electrocatalysis*, Como, Italy.
- [78] D.C. Papageorgopoulos, M. Keijzer, F.A. de Bruijn, *Electrochim. Acta* **48**, (2002), 197.

- [79] G. Samjeské, H. Wang, T. Löffler, H. Baltruschat, *Electrochim. Acta* **47**, (2002), 3681.
- [80] T. Ioroi, N. Fujiwara, Z. Siroma, K. Yasuda, Y. Miyazaki, *Electrochem. Comm.* **4**, (2002), 442.
- [81] T. Ioroi, K. Yasuda, Z. Siroma, N. Fujiwara, Y. Miyazaki, *J. Electrochem. Soc.* **150**, (2003), A1225.
- [82] E.M. Crabb, M.K. Ravikumar, Y. Qian, A.E. Russel, S. Maniguet, J. Yao, D. Thompsett, M. Hurford, S.C. Ball, *Electrochemical and Solid-State Letters* **5**, (2002), A5.
- [83] B.N. Grgur, N.M. Markovic, P.N. Ross, *Proton Conducting Membrane Fuel Cells*, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ, (1999).
- [84] A.K. Shukla, M.K. Ravikumar, A.S. Arico, G. Candiano, V. Antonucci, N. Giordano, A. Hamnet, *J. Appl. Electrochem.* **25**, (1995), 528.
- [85] A.C.C. Tseung, K.Y. Chen, *Catalysis Today* **38**, (1997), 439.
- [86] K.Y. Chen, A.C.C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.* **143**, (1996), 2703.
- [87] J. Shim, C.-R. Lee, H.-K. Lee, J.-S. Lee, E.J. Cairns, *J. Power Sources* **102**, (2001), 172.
- [88] P.K. Shen, A.C.C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.* **141**, (1994), 3082.
- [89] P.K. Shen, K.Y. Chen, A.C.C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.* **142**, (1995), L85.
- [90] K.Y. Chen, P.K. Shen, A.C.C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.* **142**, (1995), L185.
- [91] P.K. Shen, K.Y. Chen, A.C.C. Tseung, *J. Electroanal. Chem.* **389**, (1995), 223.
- [92] A.C.C. Tseung, P.K. Shen, K.Y. Chen, *J. Power Sources* **61**, (1996), 223.
- [93] C. He, H.R. Kunz, J.M. Fenton, *J. Electrochem. Soc.* **150**, (2003), A1017.
- [94] L.X. Yang, C. Bock, B. MacDougall, J. Park, *J. Appl. Electrochem.* **34**, (2004), 427.
- [95] M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, Mc Graw-Hill, New York (1958).
- [96] H.C. Chiu, A.C.C. Tseung, *Electrochemical and Solid-State Letters* **2**, (1999), 540.
- [97] W.G. Moffatt, *The Handbook of Binary Phase Diagrams*, Genium Publishing, New York (1997).
- [98] B.N. Grgur, N.M. Markovic, P.N. Ross, *J. Phys. Chem. B* **102**, (1998), 2494.

- [99] S. Mukerjee, J.L. Moran-Lopez, *Surf. Sci.* **189/190**, (1987), 1135.
- [100] J.L. Martin, A. George, *Traité des Matériaux* **vol. 3**, Presses Polytechniques et Universitaires romandes (1998).
- [101] M. Pourbaix, *Atlas d'Equilibres Electrochimiques à 25°C*, Gauthier-Villars & Cie, Paris (1963).
- [102] K.L. Saenger, *Processing of Advanced Materials 2*, (1993), 1.
- [103] K.L. Saenger, *Processing of Advanced Materials 3*, (1993), 63.
- [104] V. Paillard, *Thèse*, Université Claude Bernard, Lyon I (1993).
- [105] <http://ddsdx.uthscsa.edu/dig/itdesc.html>.
- [106] D.C. Koningsberger, R. Prins, *X-Ray Absorption : Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEAXAFS and XANES*, eds John Wiley (1988).
- [107] B.K. Teo, P.A. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, (1979), 2815.
- [108] Ecole d'été Rayonnement Synchrotron, CNRS, Aussois, (1986).
- [109] *Neutron and Synchrotron Radiation for Condensed Matter Studies, Volume I : Theory, Instruments and Methods, Volume II : Applications to Solid-State Physics and Chemistry (HERCULES)*, Les Editions de Physiques / Springer - Verlag, Les Ulis (1994).
- [110] Y. Cauchois, *Philos. Magn.* **40**, (1949), 1260.
- [111] K. Kinoshita, *Carbon : Electrochemical and Physico-Chemical Properties*, eds John Wiley & Sons, New York (1998).
- [112] O. Proux, X. Biquard, E. Lahera, J.-J. Menthonnex, A. Prat, O. Ulrich, Y. Soldo, P. Trévisson, G. Kapoujvan, G. Perroux, P. Taunier, D. Grand, P. Jeantet, M. Deleglise, J.-P. Roux, J.-L. Hazeman, *Physica Scripta* **T115**, (2005), 970.
- [113] F. Attamy, A. Bailer, *Appl. Catal.* **A173**, (1998), 201.
- [114] A. Capelle, F. de Vooy, *Activated carbon ... a fascinating material*, eds N.V. Norit Amersfoort (1997).
- [115] H.P. Boehm, M. Voll, *Carbon* **2**, (1970), 227.
- [116] V.A. Garten, D.E. Weiss, *Australian J. Chem.* **10**, (1957), 309.

- [117] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli, *Active Carbon*, eds M. Dekker, New York (1988).
- [118] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Orfao, *Carbon* **37**, (1999), 1379.
- [119] O. Antoine, *Thèse*, INP Grenoble (1998).
- [120] K. Shimazu, D. Weisshaar, T. Kuwana, *J. Electroanal. Chem.* **223**, (1987), 223.
- [121] B. Sharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta* **28**, (1983), 879.
- [122] S. Adora, Y. Soldo-Olivier, R. Faure, R. Durand, E. Dartyge, F. Baudalet, *J. Phys. Chem. B* **105**, (2001), 10489.
- [123] Center for X-Ray Optics and Advanced Light Source, *X-Ray Data Booklet*, Lawrence Berkeley National Laboratory UCB (2001).
- [124] V. Stamenkovic, B.N. Grgur, P.N. Ross, N.M. Markovic, *J. Electrochem. Soc.* **152**, (2005), A277.

Annexes

Annexe I : Cellules électrochimiques

1. Cellule en verre Pyrex à quatre électrodes :

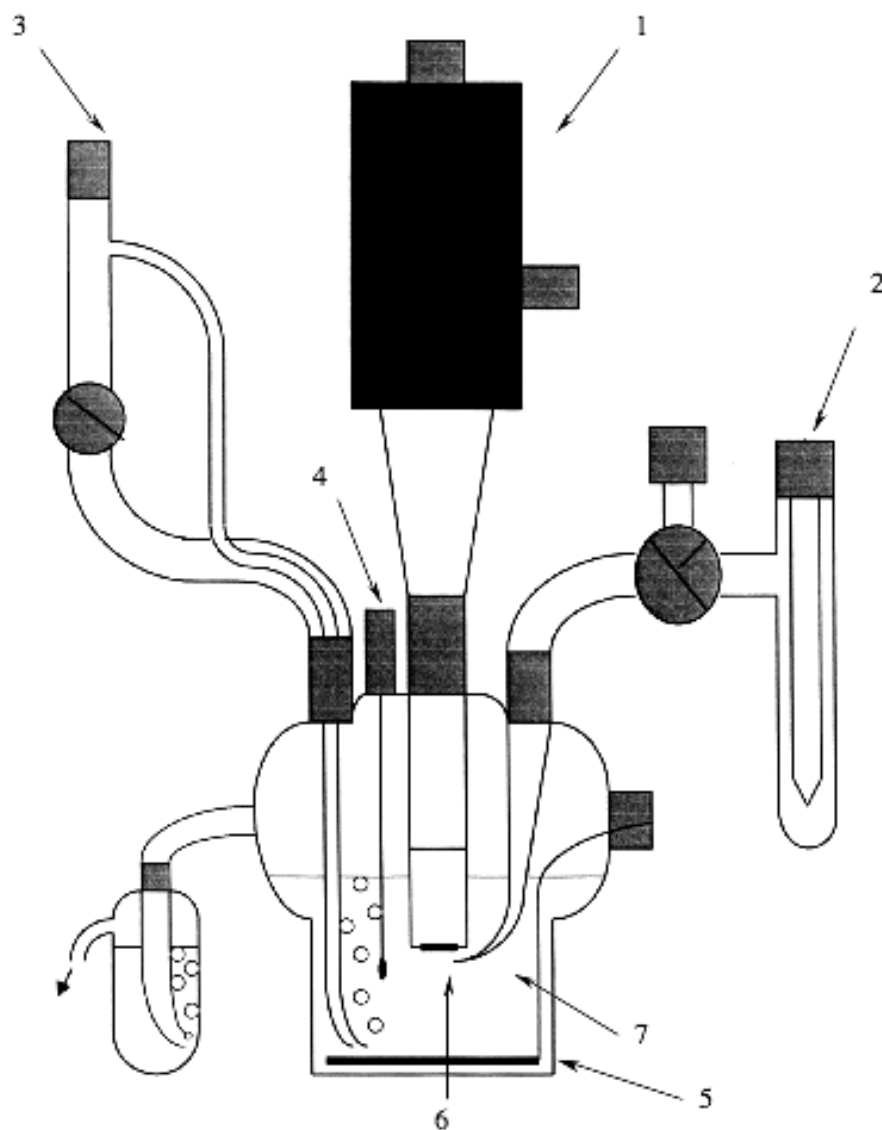


FIG. A.I : Cellule électrochimique à quatre électrodes (schéma stylisé)

1. Électrode tournante (position verticale ou inclinée)
2. Électrode de référence au calomel, saturée en KCl
3. Arrivée des gaz
4. Électrode auxiliaire (sphère de platine)
5. Contre électrode : grille de platine
6. Embout d'électrode tournante avec sa couche active de catalyseur supporté
7. Capillaire de Luggin

2. Cellule en polymère type Kel-F utilisée dans les expériences couplées Électrochimie - XAS :

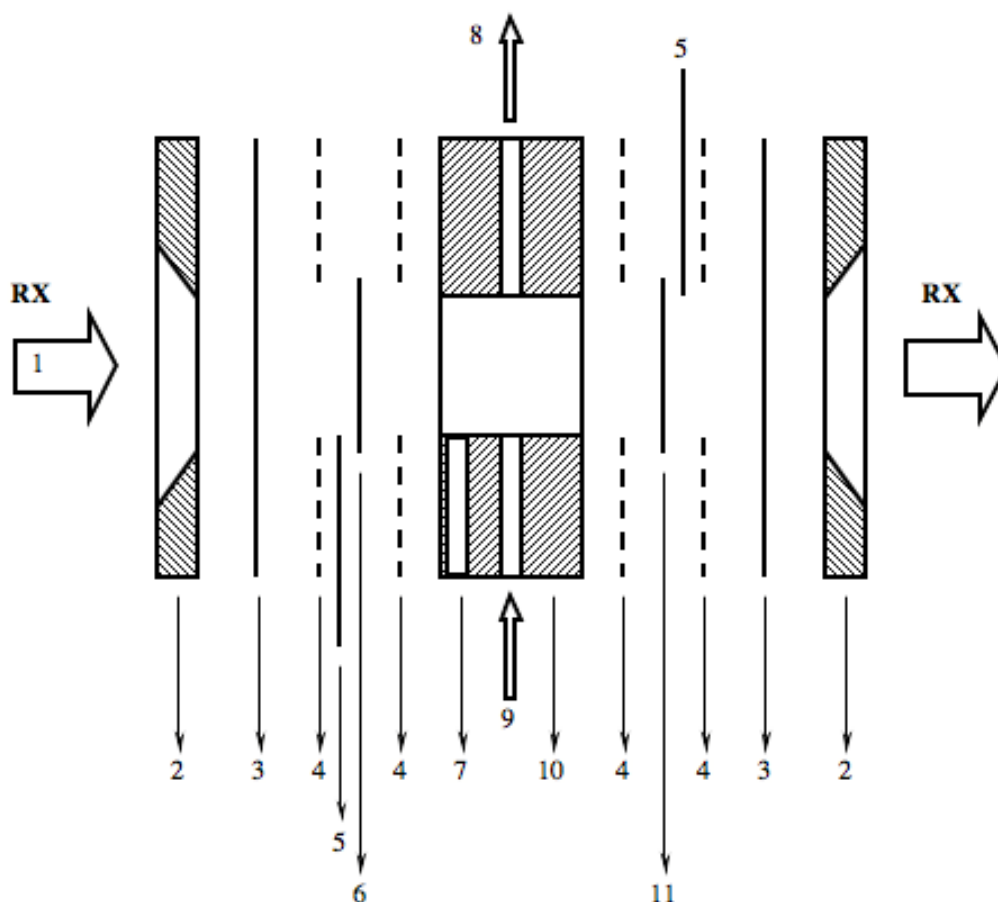


FIG. A.2 : Schéma de principe de l'empilement des différents éléments de la cellule

1. faisceau de photons (RX) incident
2. flasque de Kel-F externe
3. fenêtre en polyimide (Kapton® 12 μ m d'épaisseur)
4. joint plat en élastomère Viton (épaisseur : 0,5 mm)
5. lame d'or (contact électrique)
6. anode : disque de Toray recouvert de nanoparticules d'électrocatalyseur supportées
7. entrée du capillaire de Luggin en PTFE
8. sortie d'électrolyte
9. entrée d'électrolyte (circulation gravitaire)
10. corps central de la cellule en Kel-F
11. cathode circulaire en carbone : feuille de Toray paper

3. Cellule électrochimique utilisée lors des expériences couplées Électrochimie
- XAS :

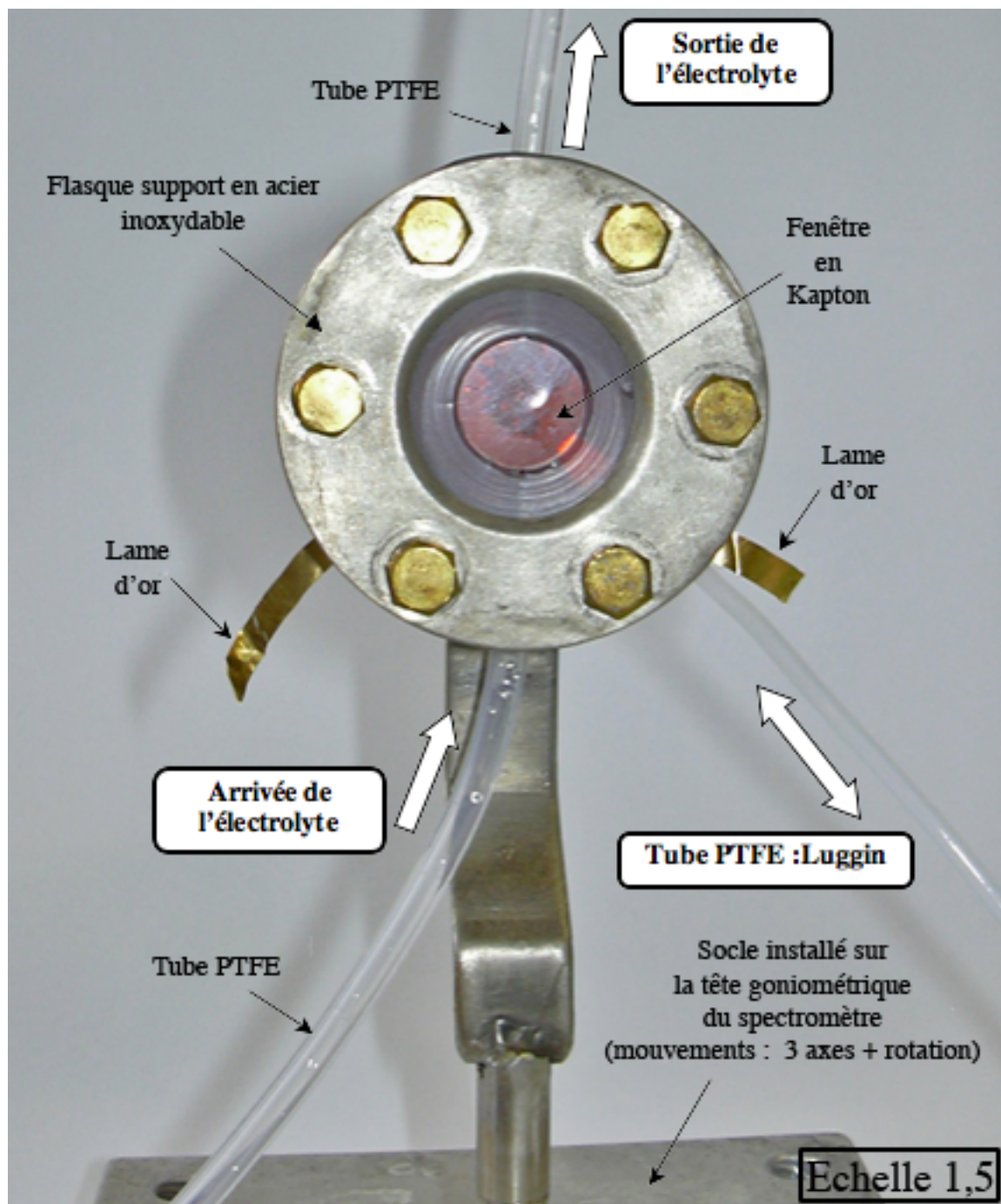


FIG. A.3 : Vue de face de la cellule d'électrochimie utilisée lors des expériences d'absorption X couplées

Annexe II : Traitement du signal EXAFS

Une expérience d'EXAFS donne des informations structurales sur l'ordre local autour d'un atome absorbeur choisi (sélection du seuil d'absorption). L'analyse du signal EXAFS consiste à déterminer la distance, le nombre et la distribution des atomes voisins dans la couche de coordination sélectionnée. Nous allons ici détailler la succession d'étapes nécessaires au traitement des spectres EXAFS. Dans un premier temps, il s'agit de soustraire la ligne de base avant le seuil (fond Compton, Thomson, ...) (courbe a. de la figure A.4). Puis, il convient de rechercher le coefficient atomique μ_o qui représente le coefficient d'absorption de l'atome absorbeur en l'absence d'atomes voisins afin d'extraire la part oscillante du coefficient d'absorption.

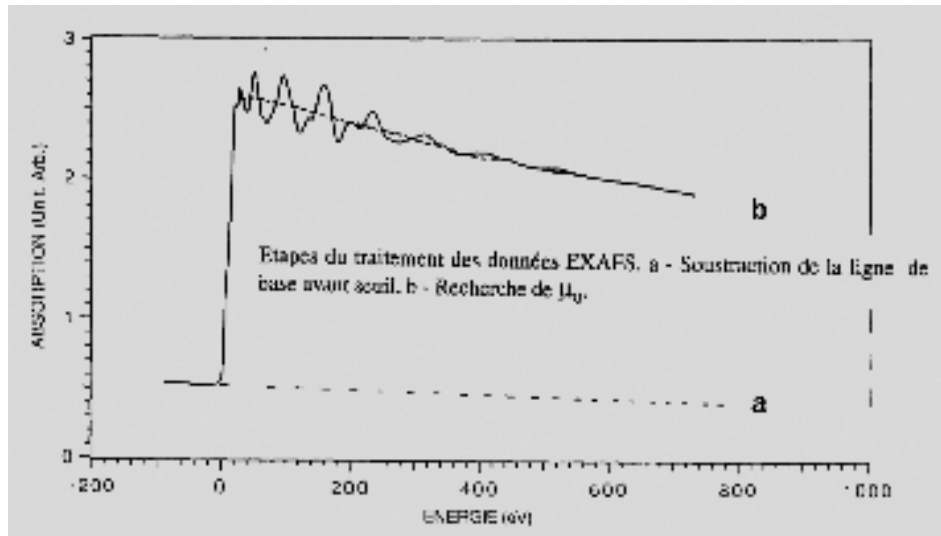


FIG. A.4 : Premières étapes du traitement des données EXAFS

À partir du spectre présenté figure A.4, la détermination du signal $\chi(k)$ est obtenue suivant la formule :

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_o(k)}{\mu_o(k)}$$

où k est le vecteur d'onde du photoélectron, défini de la manière suivante :

$$E_c = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E - E_o$$

avec E_c l'énergie cinétique du photoélectron, m la masse de l'électron et E_o l'énergie de seuil d'absorption.

Cette démarche permet d'isoler les oscillations EXAFS en se plaçant dans l'espace du vecteur d'onde k (figure A.5). Il peut alors être intéressant d'appliquer un facteur multiplicateur k^n ($1 < n < 3$) de façon à renforcer le poids des oscillations à haute énergie et d'équilibrer les contributions des éléments légers avec celles des éléments lourds.

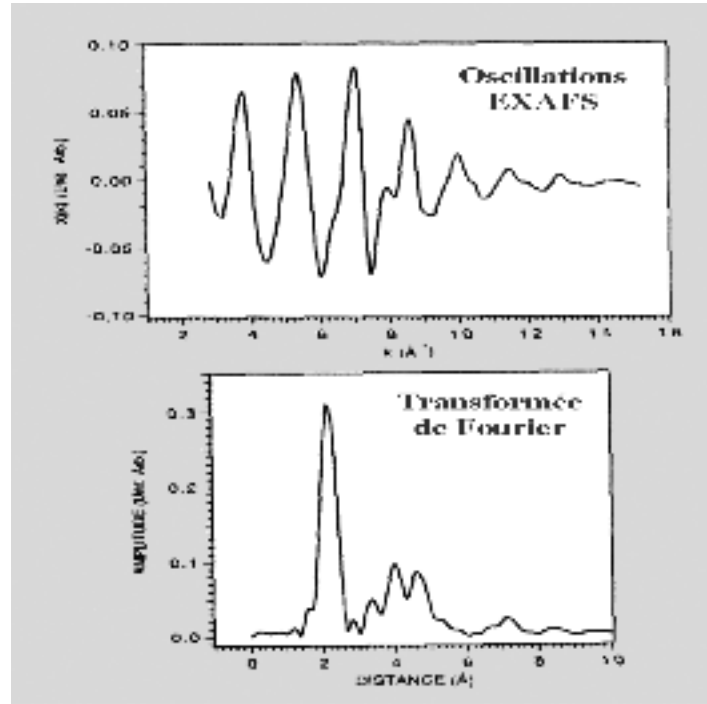


FIG. A.5 : Oscillations EXAFS et Transformée de Fourier directe des oscillations

Les données expérimentales que nous collectons peuvent être décrite comme une somme de fonctions de k de type $\sin(2kR + \Phi)$ (formule EXAFS Chapitre III). L'analyse par transformée de Fourier des données expérimentales $\chi(k)$ dans l'espace du vecteur d'onde k permet de séparer, dans l'espace correspondant des R , la contribution des différentes couches atomiques. L'expression mise en jeu est la suivante :

$$F(R) = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi(k) e^{(-2ikR)} dk$$

$F(R)$ est une fonction de distribution radiale partielle autour de l'atome absorbeur, modifiée par les déphasages $\Phi(k)$. Dans la pratique, nous n'avons pas les informations en énergie sur une plage infinie ce qui nous oblige à recourir à une fenêtre d'apodisation pour

effectuer la transformée de Fourier (TF). De manière générale, chaque pic du module $|F(R)|$ représente donc la contribution d'une couche de voisins de l'atome absorbeur. Dans ce cas, un pic isolé indique par sa position une distance interatomique relative à la couche concernée. Cependant, compte tenu du terme de déphasage présent dans l'équation EXAFS, la distance réelle est plus grande.

Dans la mesure du possible, nous isolons la contribution d'une seule couche et nous appliquons une transformée de Fourier inverse. Le signal obtenu correspond à la contribution de la seule couche considérée et son expression théorique, dans le cadre d'un système pas trop désordonné, est la suivante :

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_o(k)}{\mu_o(k)} = S_0^2 \frac{N}{kR^2} e^{-\frac{2R}{\lambda(k)}} e^{-2\sigma^2 k^2} F(k) \sin(2kR + \Phi(k))$$

La transformée de Fourier inverse du signal (figure A.6) qui permet d'isoler la contribution de la première couche atomique permet à l'aide d'un logiciel approprié d'extraire le signal $\chi(k)$, le nombre et l'espèce chimique des atomes voisins, la distance interatomique et le facteur de Debye Waller. Toutefois, il est nécessaire de connaître par voie théorique ou expérimentale, les expressions pour les fonctions de rétrodiffusion $F(k,p)$ et de phase $\Phi(k)$.

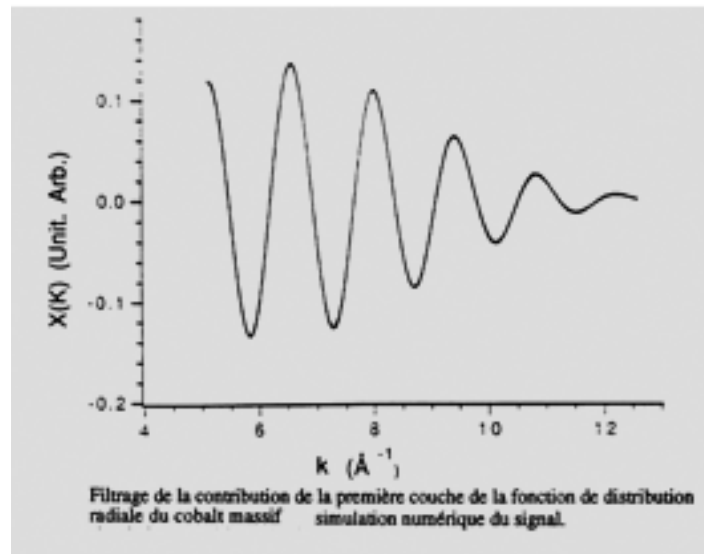


FIG. A.6 : Transformée de Fourier inverse du signal EXAFS pour une couche atomique

Élaborations et caractérisations électrochimiques et physiques de matériaux d'anode de PEMFC peu sensibles à l'empoisonnement par CO : étude d'alliages et de composites à base de platine-molybdène et de platine-tungstène

Le développement à grande échelle des piles à combustible à basse température de type PEMFC nécessite l'emploi de dihydrogène provenant du reformage. Toutefois, l'utilisation d'un tel combustible introduit dans le système des traces de monoxyde de carbone qui constitue un poison pour le platine des électrocatalyseurs. Dans le but de développer de nouveaux matériaux d'anode peu sensible au CO, ce travail s'est concentré sur l'étude de catalyseurs à base de platine et de tungstène ou de molybdène en prenant en compte les deux voies envisagées pour obtenir de tels matériaux.

La première partie de cette étude s'intéressait à l'analyse d'alliages platine-tungstène et platine-molybdène. L'étude de ces alliages, à la fois sous forme « massifs » et sous forme nanoparticulaires a permis de révéler un effet positif du métal d'addition sur la capacité du matériau à oxyder le monoxyde de carbone à des potentiels plus bas que le platine pur. Dans la seconde partie de ce travail, nous avons élaboré et caractérisé à la fois physiquement et électrochimiquement des matériaux dits « composites » composés de platine et d'oxydes métalliques MO_x qui sert de réservoir d'oxygène dans le but d'oxyder le CO en CO_2 . L'utilisation des techniques d'imprégnation et de réduction électrochimique a permis d'élaborer ces composites. Les tests électrochimiques effectués sur Pt- MoO_x et Pt- WO_x ont mis en évidence un effet positif marquant de la présence de l'oxyde de tungstène sur la capacité du matériau à oxyder le mélange $\text{H}_2 + \text{CO}$. Dans le cas du molybdène cependant, l'effet est beaucoup moins marqué et plus difficile à observer du fait semble-t-il d'une chimie de surface relativement plus complexe.

Mots clés : électrocatalyse, adsorption, monoxyde de carbone, composite, spectroscopie d'absorption X, platine, oxydes, tungstène, molybdène

Elaboration, physical and electrochemical characterizations of CO tolerant PEMFC anode materials. Study of platinum–molybdenum and platinum–tungsten alloys and composites

PEMFC development is hindered by the CO poisoning ability of the anode platinum catalyst. It has been previously shown that the oxidation potential of carbon monoxide adsorbed on the platinum atoms can be lowered using specific Pt based catalysts, either metallic alloys or composites. The objective is then to realize a catalyst for which the CO oxidation is compatible with the working potential of a PEMFC anode. In our approach, to enhance the CO tolerance of platinum based catalyst supported on carbon, we studied platinum-tungsten and platinum-molybdenum alloys and platinum-metal oxide materials (Pt- WO_x and Pt- MoO_x). The platinum based alloys demonstrate a small effect of the second metal towards the oxidation of carbon monoxide. The platinum composites show a better tolerance to carbon monoxide. Electrochemical studies on both Pt- MoO_x and Pt- WO_x demonstrate the ability of the metal-oxides to promote the ability of Pt to oxidize CO at low potentials. However, chronoamperometric tests reveal a bigger influence of the tungsten oxide. Complex chemistry reactions on the molybdenum oxide surface make it more difficult to observe.

Key words : electrocatalysis, adsorption, carbon monoxide, composite, X-ray absorption spectroscopy, platinum, oxides, tungsten, molybdenum